

**Neue experimentelle Methoden zur räumlich
hochaufgelösten Charakterisierung von
Diffusionsprozessen in Batterie-Elektrodenmaterialien auf
Basis der Rasterkraftmikroskopie**

Kumulative Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Diemo Renz, M. Sc.

geboren in Kirchheimbolanden

Marburg, 2021

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling

in der Zeit von Oktober 2017 bis Mai 2021 angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen

am: Marburg, 12.07.2021

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernhard Roling

Zweitgutachter: Prof. Dr. André Schirmeisen

Abgabedatum: 27.05.2021

Tag der Disputation: 13.07.2021

Hochschulkennziffer: 1180

Erklärung

Ich versichere, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

Neue experimentelle Methoden zur räumlich hochaufgelösten Charakterisierung von Diffusionsprozessen in Batterie-Elektrodenmaterialien auf Basis der Rasterkraftmikroskopie

selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe Dritter verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Ort/Datum

Unterschrift (Vor- und Nachname)

Wissenschaftlicher Werdegang und Danksagung fehlen in dieser elektronischen Version der Dissertation.

Vorwort

Die vorliegende kumulative Dissertation wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg im Zeitraum von Oktober 2017 bis April 2021 angefertigt. Es handelt sich um eine gekürzte Version, in der die wesentlichen Forschungsergebnisse zusammengefasst wurden. Die detaillierten Ergebnisse wurden in Fachzeitschriften im Rahmen der folgenden Artikel veröffentlicht:

S. Badur, D. Renz, T. Göddenhenrich, D. Ebeling, B. Roling, A. Schirmeisen, Voltage- and Frequency-Based Separation of Nanoscale Electromechanical and Electrostatic Forces in Contact Resonance Force Microscopy: Implications for the Analysis of Battery Materials, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2020**, 3, 7397-7405.

D. Renz, M. Cronau, B. Roling, Determination of Lithium Diffusion Coefficients in Single Battery Active Material Particles by Using an AFM-based Steady State Diffusion Depolarization Technique, *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125, 2230-2239.

S. Badur, D. Renz, M. Cronau, T. Göddenhenrich, D. Dietzel, B. Roling, A. Schirmeisen, Characterization of Vegard Strain related to Exceptionally Fast Cu-Chemical Diffusion in $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ by an Advanced Electrochemical Strain Microscopy Method, submitted to *Scientific Reports*.

Abkürzungsverzeichnis

ac	Wechselstrom	<i>alternating current</i>
AFM	Rasterkraftmikroskopie	<i>atomic force microscopy</i>
ASSB	Festkörperbatterie	<i>all solid state battery</i>
BE	Bandanregungsverfahren	<i>band excitation</i>
bsp.	beispielsweise	
bzw.	beziehungsweise	
c-AFM	Leitfähigkeits- Rasterkraftmikroskopie	<i>conductive atomic force microscopy</i>
CE	Gegenelektrode	<i>counter electrode</i>
cKPFM	Kontakt Kelvin Kraftmikroskopie	<i>contact Kelvin probe force microscopy</i>
SECM-AFM	kombinierte elektrochemische Rasterkraftmikroskopie	<i>combined scanning electrochemical atomic force microscopy</i>
DART	Doppelfrequenz-Anregungsverfahren	<i>dual-ac-resonance-tracking</i>
dc	Gleichstrom	<i>direct current</i>
EFS	elektrostatische Kraftspektroskopie	<i>electrostatic force spectroscopy</i>
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie	<i>electrochemical impedance spectroscopy</i>
ESM	elektrochemische Verformungsmikroskopie	<i>electrochemical strain microscopy</i>
EU	Europäische Union	<i>european union</i>
GITT	galvanostatische intermittierende Titrationstechnik	<i>galvanostatic intermittent titration technique</i>
<i>HF</i>	Hochfrequenzkanal	<i>high frequency channel</i>
KPFM	Kelvin-Sonden-Mikroskopie	<i>Kelvin probe force microscopy</i>
<i>LF</i>	Niedrigfrequenzkanal	<i>low frequency channel</i>
LIB	Lithiumionenbatterie	<i>lithium ion battery</i>
LICGC	lithiumionenleitende Glaskeramik der Firma OHARA Corporation	<i>lithium ion conducting glass- ceramics</i>
MIEC	ionisch-elektronischer Gemischtleiter	<i>mixed ion-electron conductor</i>

<i>off-state</i>	Depolarisationsschritt	
<i>on-state</i>	Polarisationsschritt	
PFG-NMR	Feldgradienten- Kernspinresonanzspektroskopie	<i>pulsed field gradient nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>
PFM	Piezoantwort-Kraftmikroskopie	<i>piezo response force microscopy</i>
PITT	potentiostatische intermittierende Titrationstechnik	<i>potentiostatic intermittent titration technique</i>
SI	unterstützende Informationen	<i>supporting information</i>
vgl.	vergleiche	
WE	Arbeitselektrode	<i>working electrode</i>
z.B.	zum Beispiel	

Formelsymbole

α	Ladungstransferkoeffizient der Oxidationsreaktion
β	Vegard-Koeffizient
$\Delta_{rel}E$	relative Potentialänderung
η	Überspannung
$\eta_{ESM} = U c / \Delta c$	Proportionalitätskonstante zwischen angelegter Spannung und relativer Grenzflächenkonzentrationsänderung
η_D	Durchtrittsüberspannung
γ	Aktivitätskoeffizient
μ	chemisches Potential
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential
∇	Gradient
ν	Poisson-Zahl
ω	Kreisfrequenz
ϕ	elektrisches Potential
π	Kreiszahl
σ	Leitfähigkeit
σ_{dc}	dc-Leitfähigkeit
a	Aktivität
a^{bulk}	<i>bulk</i> -Aktivität
a_{elstat}	elektrostatischer Beitrag zum ESM/PFM-Signal
a_{ESM}	Beitrag der Vegard-Verformung zum ESM/PFM-Signal
a_f	Differenzkanal der vorgestellten ESM-Kompensationsmethode
a_{HF}	Hochfrequenz-Kanal der Kompensationsmethode
a^{int}	Aktivität an der Grenzfläche

A_{LF}	Hochfrequenz-Kanal der vorgestellten ESM-Kompensationsmethode
a_{PFM}	piezoelektrischer Beitrag zum ESM/PFM-Signal
a_v	Differenzkanal der vorgestellten ESM-Kompensationsmethode
C	Kapazität
c	Konzentration
c'	normierte Konzentration
c^{bulk}	<i>bulk</i> -Konzentration
c_{CE}	Konzentration an der Gegenelektrode
c^{int}	Grenzflächenkonzentration
c_{WE}	Konzentration an der Arbeitselektrode
D	Diffusionskoeffizient
D^*	Tracer-Diffusionskoeffizient
$d \ln(a)/d \ln(c)$	thermodynamischer Faktor
d_1	Vegard-Verformung
D^a	ambipolarer Diffusionskoeffizient
D^c	chemischer Diffusionskoeffizient
dc/dx	eindimensionaler Konzentrationsgradient
dC/dz	eindimensionaler Kapazitätsgradient
D^σ	Leitfähigkeits-Diffusionskoeffizient
E	Elektrodenpotential
E^0	Standardreduktionspotential
$E^{0'}$	formales Bezugspotential
E_A	Aktivierungsenergie
E_{eff}	effektives Oberflächenpotential
E_{eq}	Gleichgewichtspotential
E_{loc}	lokales Potential
F	Faraday-Konstante
f	Frequenz

f_0	Resonanzfrequenz
F_{ES}	elektrostatische Kraft
GG	Gleichgewicht
H_{R}	Haven-Verhältnis
I	Strom
int	Grenzfläche (engl.: interface)
J	Fluss
j	Stromdichte
j^{a}	anodische Stromdichte
J^{d}	diffusiver Fluss
j^{k}	kathodische Stromdichte
j^{m}	durch Migration bedingte Stromdichte
k^0	Standardratenkonstante
k_{ox}	Ratenkonstante des oxidativen Teilprozesses
k_{red}	Ratenkonstante des reduktiven Teilprozesses
l_{D}	Diffusionslänge
q	Ladung
Q	Verstärkungsfaktor
R	universelle Gaskonstante
R_{CT}	Ladungstransferwiderstand
R_{D}	Diffusionswiderstand
R_{gesamt}	Gesamt-Widerstand
r_{tip}	AFM-Spitzenradius
T	Temperatur
t	Zeit
t'_{off}	normierte Relaxationszeit
t'_{on}	normierte Polarisationszeit
t_{off}	Relaxationszeit
t_{on}	Polarisationszeit

U	Spannung
U_{ac}	Wechselspannung
U_{dc}	Gleichspannung
U_{surf}	Oberflächenpotential
z	Anzahl übertragener Elektronen / Distanz in vertikaler Raumrichtung
z'	normierte Distanz in vertikaler Richtung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung	4
2.1	Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie	4
2.2	Batteriebasierte Energiespeicher	6
2.2.1	Lithiumionenbatterie	6
2.2.2	Festkörperbatterien	8
2.2.3	Magnesium-Batterie	10
2.3	Verbesserung der Batterieperformanz	11
2.4	Ladungstransferreaktionen	14
2.5	Massentransport	16
2.6	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in Elektrodenmaterialien	19
2.6.1	Mikroelektrodenbasierte Polarisierung / Depolarisation	20
2.6.2	Elektrochemische Verformungsmikroskopie	23
3	Kumulativer Teil	30
3.1	Spannungs- und frequenzbasierte Trennung von elektromechanischen und elektrostatischen Kräften auf der Nanoskala in der Kontaktresonanz-Kraftmikroskopie: Implikationen für die Analyse von Batteriematerialien	30
3.2	Bestimmung von Lithium-Diffusionskoeffizienten in einzelnen Batterie-Aktivmaterialpartikeln durch eine AFM-basierte Diffusions-Depolarisations-Technik unter Ausnutzung des stationären Zustandes	36
3.3	Charakterisierung der Vegard-Verformung, welche aus außergewöhnlich schneller chemischer Diffusion von Kupfer in $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ resultiert, mittels einer weiterentwickelten Methode der elektrochemischen Verformungsmikroskopie	42
4	Zusammenfassung	47
5	Summary	50
6	Ausblick	53
	Literaturverzeichnis	55
	Anhang	66
A	Veröffentlichungen	66

1 Einleitung und Motivation

Der anthropogene Treibhauseffekt und die damit verbundene Klimaerwärmung stellen die internationale Staatengemeinschaft aktuell vor immense Herausforderungen. Im Rahmen der Pariser Klimakonferenz von 2015 wurde als Ziel die Begrenzung der globalen Erwärmung auf maximal 2°C oberhalb des vorindustriellen Niveaus festgelegt.¹ Die politische Umsetzung konkreter Maßnahmen gestaltet sich jedoch aus Sicht vieler Experten als zu langsam, weshalb vermehrt in Frage gestellt wird, ob die vereinbarten Zusagen noch realisierbar sind. Eine entsprechende Prognose der Internetseite *Climate Action Tracker*, welche unter anderem vom Potsdam-Institut für Klimafolgenforschung betrieben wird, ist Abbildung 1 zu entnehmen. Demzufolge wäre unter Fortsetzung der aktuellen Maßnahmen eine Temperaturerhöhung um 2.7 – 3.1°C bis zum Jahr 2100 zu erwarten (dunkelblauer Korridor in Abbildung 1).

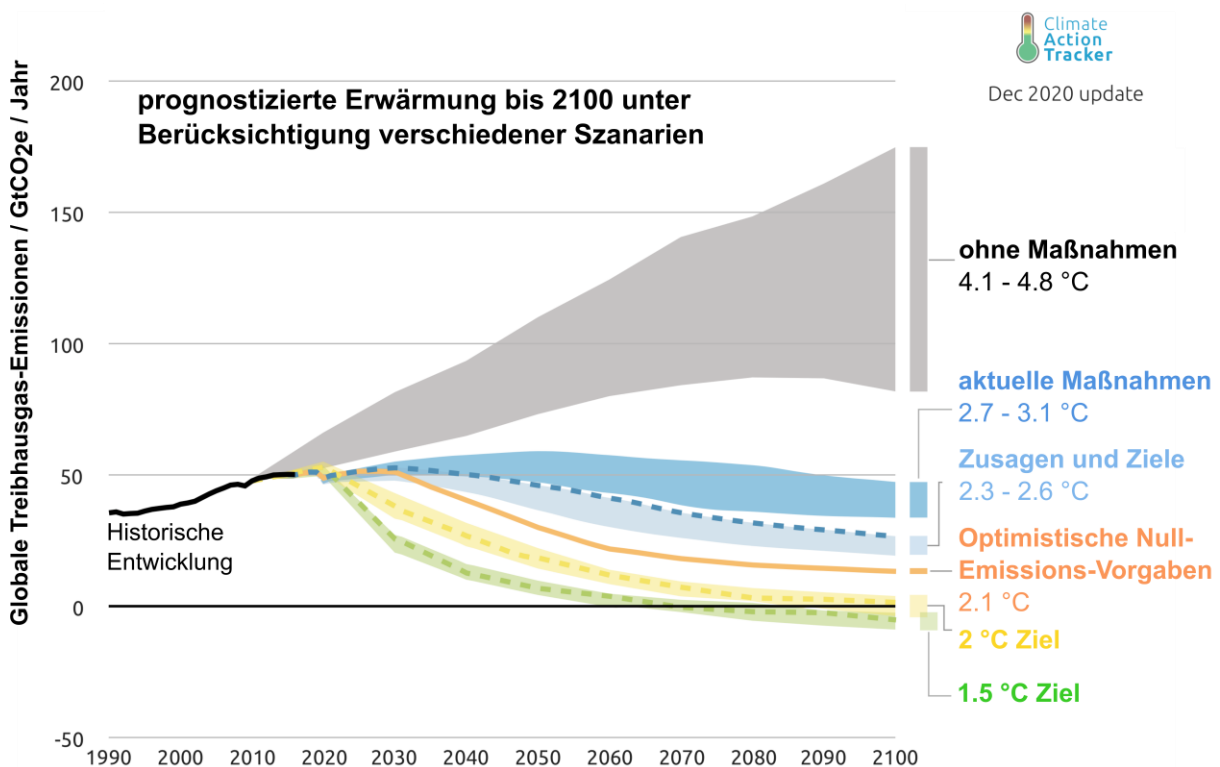


Abbildung 1: Prognostizierte globale Erwärmung bis 2100. Berücksichtigt wird dafür der nach verschiedenen Szenarien erwartete weltweite Ausstoß an CO₂-Äquivalenten. Abbildung mit Genehmigung adaptiert aus ². Copyright© 2009-2021 Climate Analytics and NewClimate Institute.

Gerade in jüngster Vergangenheit scheint sich jedoch ein Wandel unter den politischen Entscheidungsträgern einzustellen. So kündigte die aktuell zweitgrößte Volkswirtschaft China im vergangenen Jahr an, die CO₂-Neutralität bis zum Jahr 2060 anzustreben. Aktuell bestehen

1 Einleitung und Motivation

ähnliche Null-Emissions-Pläne weiterer 126 Staaten.² Unter Einbezug dieser *optimistischen* Zielvorgaben verbessert sich die Prognose bezüglich der zu erwartenden Erwärmung maßgeblich (orangene Linie in Abbildung 1). Auch die aktuell größte Volkswirtschaft der Welt, die USA, wendet sich mit der Wahl des neuen Präsidenten Joe Biden einer Verschärfung von zuvor deregulierten Klimaschutzgesetzen zu.³ Innerhalb der europäischen Union (EU) stellt der Klimaschutz in entscheidenden Kreisen ein Thema mit höchster Priorität dar. Dies wurde beispielsweise durch die Antrittsansprache der EU-Kommissionspräsidenten von der Leyen nach ihrer Wahl im Jahre 2019 deutlich, in der sie einen weltweiten Führungsanspruch der EU in Sachen Klimaschutz in Aussicht stellte.⁴ Als europäische Zielvorgabe wird im *2030 Climate Target Plan* die Reduktion von Treibhausgasen um 55% innerhalb der nächsten 10 Jahre angestrebt. Dies soll den Weg zur Klimaneutralität bis 2050 ebnen.⁵

Um diese Ziele erreichen zu können, stellt eine nachhaltige und effiziente Energiespeicherung eine wichtige Herausforderung dar. Dabei sind insbesondere die zwei Schlagworte Versorgungssicherheit und Elektromobilität zu beleuchten.⁶ So unterliegt das Energieangebot aus erneuerbaren Quellen wie Wind- und Sonnenkraft – anders als bei konventionellen Kraftwerkstypen wie Gas, Kohle oder Atomkraft – starken zeitlichen Schwankungen. Deshalb sind neben einer möglichst diversifizierten Aufstellung verschiedener erneuerbarer Energiequellen und Standorte zur Sicherstellung der Netzqualität auch effiziente Energiespeicher nötig. Dabei kommen sowohl Pumpspeicher als auch verschiedene Batteriespeichersysteme, darunter die Lithiumionenbatterie, zum Einsatz.^{7,8} Bezüglich der Elektromobilität besteht weltweit die Strategie zur Substitution fossiler Brennstoffe hauptsächlich im Einsatz von Lithiumionenbatterien.⁹ Konkurrierende Systeme wie die Wasserstoff-Brennstoffzelle sind dagegen kaum auf dem Markt vertreten und haben in der öffentlichen Diskussion zumindest für den Individualverkehr an Bedeutung verloren (vgl. Abbildung 2). Die enorme Signifikanz des schnellen Ausbaus der Elektromobilität für das Erreichen der Klimaziele kann anhand einiger Kennzahlen abgeschätzt werden: In der EU hatte der Transportsektor im Jahr 2017 einen Anteil von 24% an der Gesamtemission von Treibhausgasen. Gleichzeitig ist dieser Sektor in der EU der einzige Bereich, in dem seit 1990 keine Reduktion der Emissionen gelungen ist. Die Europäische Umweltagentur (EEA) prognostiziert unter Berücksichtigung der aktuell beschlossenen Maßnahmen sogar bis 2030 keine Senkung der Emissionen unter den Wert von 1990. Im Jahr 2018 lag der Anteil des Straßenverkehrs an den gesamten Emissionen des Transportsektors bei 71%. Insbesondere in diesem Bereich sind deshalb weitere Maßnahmen, unter anderem zur Förderung der Elektromobilität, erforderlich.¹⁰

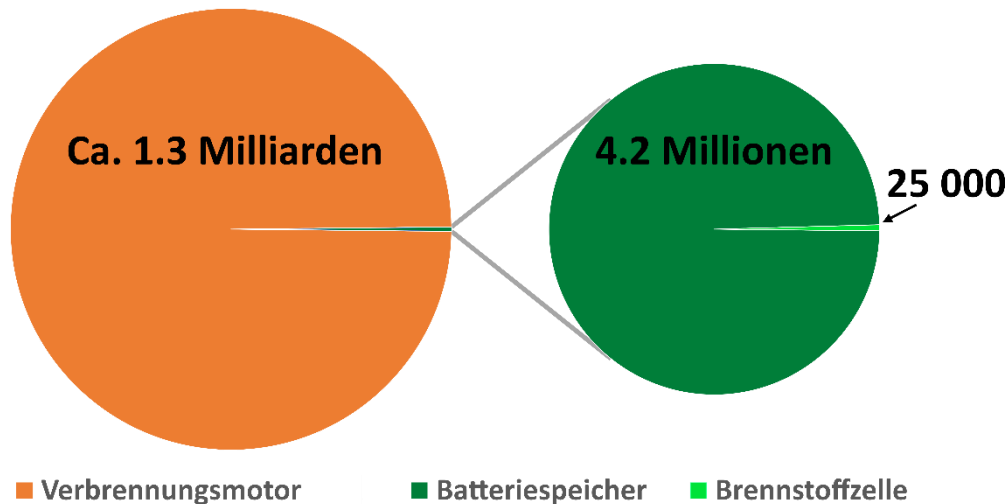


Abbildung 2: Vergleich des Anteils verschiedener Antriebstechniken am weltweiten Automobilbestand im Jahr 2019.^{11–13}

Im vorangegangenen Absatz wurde deutlich, dass der batteriebasierte Energiespeicher, darunter insbesondere die Lithiumionenbatterie, eine Schlüsseltechnologie für das Gelingen der Energiewende darstellt. Moderne Lithiumionenbatterien sind hochkomplexe, partikulär aufgebaute Systeme (vgl. Kapitel 2.2). Gezieltes Materialdesign zur Batterieoptimierung erfordert ein tiefgehendes Verständnis der in diesen Systemen ablaufenden Prozesse (vgl. Kapitel 2.3). Leider mangelt es an effizienten Analytikmethoden mit räumlicher Hochauflösung, um einzelne, nanoskopisch kleine Bestandteile der Batterie charakterisieren und somit mögliche Schwachstellen exakt identifizieren zu können (vgl. Kapitel 2.6). In der vorliegenden Arbeit soll ein Beitrag zur Schließung dieser Lücke aufgezeigt werden. Es werden zwei neuartige Methoden zur nanoskaligen Analytik an Batteriematerialien entwickelt und vorgestellt. Beide Methoden basieren auf dem Einsatz der Rasterkraftmikroskopie (*engl. atomic force microscopy, AFM*). Der Fokus der Untersuchungen liegt dabei insbesondere auf der räumlich hochaufgelösten Quantifizierung von - für die Stromspeicherung elementaren - Transportprozessen in Elektrodenmaterialien.

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

2.1 Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie

Seit der Entwicklung der Rasterkraftmikroskopie (*engl.: atomic force microscopy*, AFM) im Jahr 1986 stellt die Methode ein vielfach verwendetes Werkzeug zur hochaufgelösten Untersuchung von Oberflächen dar.¹⁴ AFM ermöglicht die Abbildung der Oberflächentopographie mit hoher lateraler Auflösung bis hin zum atomaren Bereich.^{15,16} Darauf aufbauend wurde eine Vielzahl weiterer Messmodi etabliert, welche die zusätzliche Untersuchung verschiedenster physikalischer, chemischer und biologischer Probenparameter erlauben.^{17–20} Um nur einige Anwendungsbeispiele zu nennen, können die mechanische Untersuchung von beispielsweise Polymeren oder auch einzelnen lebenden Zellen,^{19,21} die Messung der thermoelektrischen Leistung von Nanomaterialien²² oder die elektrische Charakterisierung von Halbleitern^{23,24} angeführt werden. Beispiele für wichtige AFM-basierte Methoden im Bereich der elektrochemischen Charakterisierung sind unter anderem die kombinierte elektrochemische Rasterkraftmikroskopie (*engl.: combined scanning electrochemical atomic force microscopy*, SECM-AFM) zur räumlich hochaufgelösten Messung elektrochemischer Prozesse an Oberflächen in Flüssigkeiten;²⁵ die elektrostatische Kraftspektroskopie (*engl.: electrostatic force spectroscopy*, EFS), welche unter anderem der Untersuchung des Ionentransportes in Festelektrolyten dient;²⁶ die AFM-basierte Impedanzspektroskopie^{27,28} sowie die elektrochemische Verformungsmikroskopie (*engl.: electrochemical strain microscopy*, ESM) zur Charakterisierung elektrochemischer Transportprozesse in Elektrodenmaterialien.²⁹ Die letztgenannte Technik wird ausführlich in Kapitel 2.6.2 vorgestellt.

Das allgemeine Funktionsprinzip der Rasterkraftmikroskopie lässt sich wie folgt beschreiben: Es wird eine feine, an einem Federbalken aufgehängte Spitze rasterförmig über die zu untersuchende Probe bewegt. Dabei wirken abstandsabhängig atomare Kräfte zwischen Probe und Spitze, was zu einer Deformation des Federbalkens führt. Diese Deformation wird in den meisten AFM-Aufbauten anhand der Ablenkung eines Laserstrahls von der Rückseite des Federbalkens detektiert. Abbildung 3 zeigt eine typische Kraft-Abstands-Kurve, in welcher die Durchbiegung des Federbalkens gegen den Abstand zwischen Spitze und Probe aufgetragen ist. In der Regel wird in dem linearen Bereich der Kurve bei geringem Abstand zwischen Spitze und Probe eine direkte Proportionalität zwischen der Durchbiegung und der auf den Federbalken wirkenden Kraft angenommen. Die Ziffern (1) bis (4) in der Abbildung geben verschiedene charakteristische Bereiche der Kurve an. Bei großen Abständen (1) zwischen

Spitze und Probe wirken näherungsweise keine Kräfte und der Federbalken zeigt keine Durchbiegung. Im Laufe der Annäherung an die Probe (rote Kurve) überwiegen zunächst attraktive Van-der-Waals-Kräfte und elektrostatische Kräfte. Dies führt ab einem kritischen Abstand (2) dazu, dass die Spitze schlagartig in mechanischen Kontakt mit der Probe tritt. Wird der Abstand noch weiter verringert (3), so überwiegen schließlich repulsive Kräfte. Der Rücklauf (blaue Kurve) unterscheidet sich vom Hinlauf nur an Punkt (4) signifikant: Aufgrund starker attraktiver Wechselwirkungen, zu denen bei Messungen in Luft auch Kapillarkräfte³⁰ beitragen, bleibt die Spitze über einen längeren Zeitraum auf der Probe haften, bevor sie sich schließlich schlagartig löst.^{31–33}

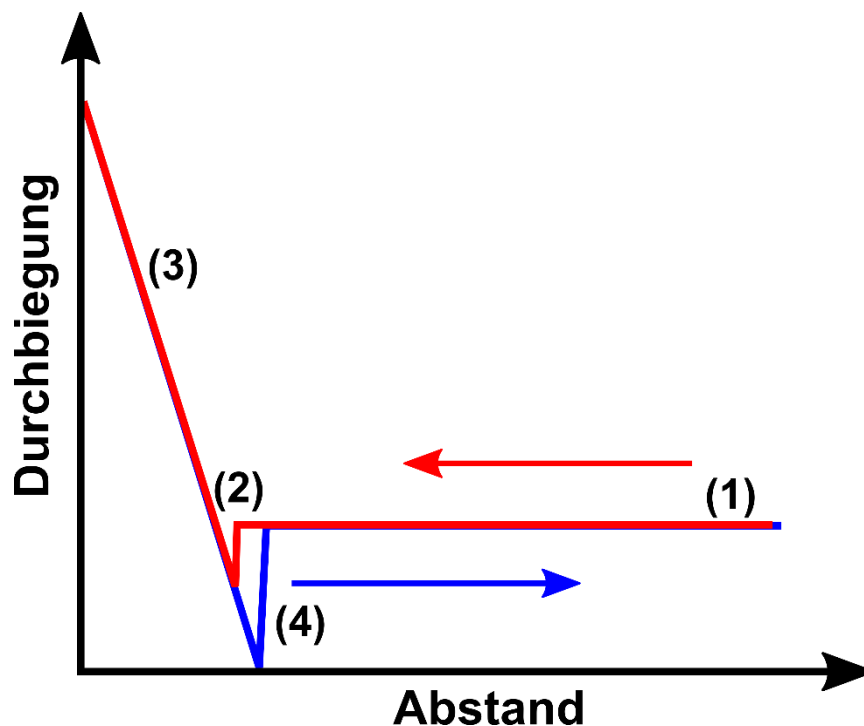


Abbildung 3: Kraft-Abstands-Kurve mit Auftragung der Durchbiegung des Federbalkens als Funktion des Abstandes zwischen Probe und Spitze während Annäherung (rot) und Zurückziehen (blau).

Im sogenannten Kontaktmodus wird die Spitze in direkten mechanischen Kontakt mit der Probe gebracht [Bereich (3) in Abbildung 3] und in einem Raster über die Probenoberfläche bewegt. Die dabei applizierte Kraft ist proportional zur Durchbiegung des Federbalkens, wobei die Steifigkeit des Federbalkens als Proportionalitätskonstante dient. Typischerweise wird die Durchbiegung – und damit die applizierte Kraft – während einer Messung konstant gehalten, indem die Höhe der AFM-Spitze dynamisch an die Gegebenheiten der Probe angepasst wird. Auf diese Weise wird sukzessive das Oberflächenprofil der Probe ermittelt. Ebenfalls ist es möglich, stattdessen die Höhe der AFM-Spitze während des Rasterns konstant zu halten und

die Oberflächentopographie aus der resultierenden Durchbiegung des Federbalkens zu bestimmen. Dies hat den Vorteil, dass keine dynamische Nachregelung der Spitzenhöhe während der Messung erforderlich ist. Nachteilig erscheint jedoch die damit verbundene starke Abnutzung von Probe und Spitze, insbesondere bei Proben mit stark inhomogenen Höhenprofilen.

Ein weiterer Modus gängiger AFM-Aufbauten ist der sogenannte Nicht-Kontaktmodus. Im Nicht-Kontaktmodus besteht kein direkter mechanischer Kontakt zwischen Probe und Spitze. Dies ist vor allem bei empfindlichen Proben hilfreich, welche durch den Kontakt mit der Spitze beschädigt werden könnten. Die Messung der Topographie erfolgt anhand des Resonanzverhaltens des Federbalkens, welches sensibel auf Kraftbeiträge wie beispielsweise Van-der-Waals- oder elektrostatische Kräfte reagiert.³¹

2.2 Batteriebasierte Energiespeicher

Wiederaufladbare, batteriebasierte Energiespeicher sind sowohl für mobile als auch für stationäre Anwendungen von enormer Signifikanz. Die aktuell wichtigste und meistgenutzte Technologie in diesem Feld ist die Lithiumionenbatterie (LIB).³⁴ Eine detaillierte Vorstellung der LIB erfolgt in Kapitel 2.2.1. Weitere bedeutsame etablierte Systeme sind beispielsweise die wiederaufladbare Alkali-Mangan-Zelle oder der Bleiakkumulator. Darüber hinaus existiert eine große Vielzahl weiterer Ansätze, welche sich aktuell in verschiedenen Stadien der Entwicklung befinden. Vor allem im Bereich Elektromobilität werden momentan die größten Erwartungen in die Entwicklung einer lithiumbasierten Festkörperbatterie (*engl.: all-solid-state battery*, ASSB) gelegt. Eine kurze Einführung zu diesem Batterietyp folgt in Kapitel 2.2.2. Vielversprechend, insbesondere im stationären Bereich, erscheinen darüber hinaus unter anderem *Redox-Flow* Batterien sowie Natrium- oder Magnesium-basierte Batterien. Die beiden letztgenannten Systeme sind insbesondere aufgrund der hohen Materialverfügbarkeit und damit verbundenen niedrigeren Kosten von hohem Interesse. Eine Vorstellung erfolgt in Kapitel 2.2.3.

2.2.1 Lithiumionenbatterie

Lithiumionenbatterien (LIBs) haben sich zum aktuell wichtigsten Konzept auf dem Gebiet der mobilen Energiespeicherung entwickelt.³⁴ So erfolgt die Stromversorgung mobiler Geräte der modernen Gesellschaft wie Laptops und Smartphones in der Regel anhand von LIBs. Im

Rahmen der Elektromobilität sollen LIBs weiterhin in zunehmendem Maße in Autos, Bussen und Fahrrädern zum Einsatz kommen.^{34,35} Im Vergleich zu anderen Batteriesystemen überzeugen LIBs insbesondere durch hohe gravimetrische und volumetrische Energiedichten.^{9,35} Der allgemeine Aufbau einer LIB besteht im Wesentlichen aus zwei Elektroden (Kathode und Anode), einem flüssigen Elektrolyten, einem Separator sowie dem externen Stromkreis (vgl. Abbildung 4). Beim Entladevorgang der Batterie werden Lithiumionen und Elektronen - also zusammengefasst Lithium – aus der Anode deinterkaliert und im Gegenzug in der Kathode interkaliert. Dabei fließen elektronische und ionische Ströme getrennt über den ionenleitenden Elektrolyten bzw. den elektronenleitenden externen Stromkreis. Die Elektronen verrichten dabei elektrische Arbeit, wodurch ein an den externen Stromkreis angeschlossener Verbraucher betrieben werden kann. Dieser Prozess ist reversibel. Somit kann die Batterie durch das Anlegen einer äußeren Spannung wieder in den geladenen Zustand überführt werden.

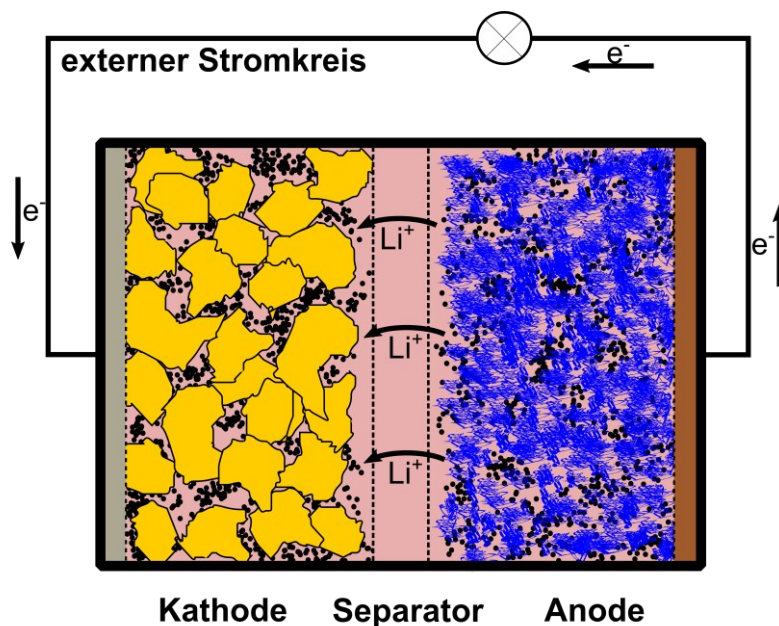


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Lithiumionenbatterie (LIB). Die Aktivmaterialien auf Anoden- und Kathodenseite sind blau bzw. gelb dargestellt. Typischerweise wird den Elektroden zusätzlich eine Kohlenstoff-Binder-Phase beigemischt (schwarz). Die Stromabnehmer sind in der Regel dünne Folien aus Kupfer (braun) bzw. Aluminium (grau). Das verbleibende Volumen im Inneren der Batterie ist mit dem flüssigen Elektrolyten gefüllt. Die Pfeile zeigen den Entladevorgang der Batterie an.

Konventionelle LIBs verwenden als Aktivmaterialien sowohl auf Kathoden- als auch auf Anodenseite Interkalationsmaterialien, in denen Lithium reversibel gespeichert werden kann. Auf der Kathodenseite werden typischerweise lithiumhaltige Übergangsmetalloxide wie

Lithiumkobaltat, Lithiummanganat oder Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltat verwendet. Auf der Anodenseite kommt klassischerweise Graphit zum Einsatz. Anwendung als Elektrolyt finden meist Mischungen organischer Carbonate aus beispielsweise Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat mit Lithiumhexafluorophosphat als Leitsalz.^{34,36} Die Zellspannung einer Batterie ergibt sich aus der Differenz der chemischen Potentiale von Lithium in Anode und Kathode. Mit der Kombination von Graphit und LiCoO_2 können hohe Zellspannungen von etwa 3.8 V erzielt werden, was einen der Hauptgründe für die große Energiedichte von LIBs darstellt. Interessanterweise werden hohe Zyklenstabilitäten erreicht, obwohl die genannte Zellspannung außerhalb des thermodynamischen Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegt. Dies geht mit der Bildung von isolierenden Interphasen während der ersten Zyklen einher, welche eine weitere Elektrolytzersetzung verhindern. Idealerweise sollten die genannten Interphasen mechanisch stabil, elektronisch isolierend und ionisch leitfähig für Lithiumionen sein. Zur Modifikation dieser Interphasen werden dem Elektrolyten meist zusätzliche Additive wie beispielsweise Vinylencarbonat oder Lithiumbis(oxalato)borat zugesetzt.^{37–39}

Den Aktivmaterialien werden auf Anoden- wie auf Kathodenseite zusätzliche Additive wie Ruß und Polymerbinder beigemischt. Dies dient der Verbesserung der elektronischen Leitfähigkeit und der Erhöhung der mechanischen Stabilität. Folglich handelt es sich bei den Elektroden um komplex aufgebaute, poröse Komposite, bestehend aus Aktivmaterial, Kohlenstoff-Binder-Phase und elektrolytgefüllten Hohlräumen (vgl. Abbildung 4).^{40,41} Die detaillierte Charakterisierung dieser Komposite erfordert Analytikmethoden mit einer räumlichen Auflösung in der Größenordnung einzelner Primärpartikel (typischerweise im Bereich einiger hundert Nanometer bis weniger Mikrometer in kommerziellen Zellen),^{42,43} wofür sich generell AFM-basierte Techniken anbieten. Diese Thematik wird ausgiebig in Kapitel 2.6 diskutiert und in allen drei in dieser Arbeit enthaltenen Veröffentlichungen aufgegriffen.

2.2.2 Festkörperbatterien

Die Forschung an Batteriesystemen unter Verwendung fester Elektrolyte (*engl.: all-solid-state batteries*, ASSBs) wird momentan sowohl universitär als auch bereits industriell mit hohem Aufwand betrieben. Die Entwicklung einer ausgereiften ASSB wird mit den Erwartungen verbunden, gleich mehrere grundlegende Probleme der etablierten LIBs zu lösen: Zum einen würde der Austausch flüssiger, leicht entzündlicher Elektrolyte durch Festelektrolyte bestehende Sicherheitsrisiken minimieren. Insbesondere mit Blick auf das politische Ziel, die Anzahl an Elektroautos stark zu erhöhen, stellt dies einen entscheidenden Punkt dar. Darüber

hinaus besteht die Hoffnung, dass die Entwicklung von ASSBs zu einer deutlichen Steigerung der Energiedichte führen könnte. Allein aufgrund der Substitution des Flüssigelektrolyten wäre zwar nicht mit einer Steigerung dieser Größe zu rechnen. Allerdings besteht die Hoffnung, dass ASSBs die Verwendung von metallischem Lithium auf der Anodenseite ermöglichen könnten.^{44,45} Eine der Literatur entnommene Abschätzung der damit verbundenen Energiedichte ist in Abbildung 5 gezeigt.

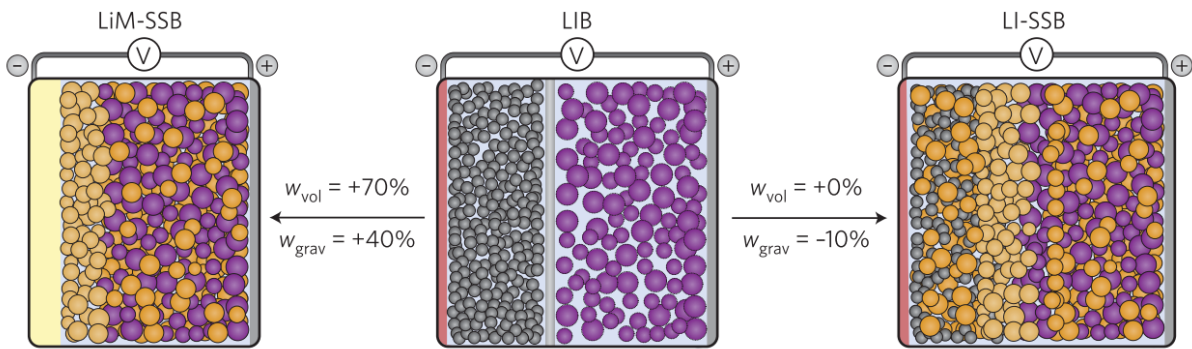


Abbildung 5: Typischer Aufbau von LIBs (mitte) im Vergleich zu ASSBs (außen) unter Verwendung von Lithium (LiM-SSB) bzw. Graphit (LI-SSB) auf Anodenseite. Unter Verwendung des gleichen Kathoden-Aktivmaterials zeigt die ASSB nur unter Verwendung von metallischem Lithium als Anode (LiM-SSB) eine Steigerung von volumetrischer und gravimetrischer Energiedichte w gegenüber der LIB. Dargestellt sind Elektrolytpartikel (gelbe Scheiben), Kathoden-Aktivmaterialpartikel (violette Scheiben) und Graphitpartikel (graue Scheiben). Der blaue Hintergrund in der LIB zeigt den Flüssigelektrolyten und die gelbe Fläche in der LiM-SSB stellt die Lithium-Anode dar. Abbildung mit Genehmigung entnommen aus:⁴⁵ Copyright© 2016 Springer Nature.

Im Idealfall sollte sämtliches in der Batterie enthaltene Lithium aus dem Kathodenmaterial stammen, sodass beim Bau der Batterie auf Anodenseite kein zusätzliches Lithium hinzugefügt wird. Dies wird als Lithiummetall-freie Anode bezeichnet. Lee et al. konnten in einer aktuellen Publikation unter Verwendung von Ag-C Nanokompositen als Lithiummetall-freie Anode eine sehr hohe volumetrische Energiedichte von $>900 \text{ Whl}^{-1}$ bei gleichzeitig hoher Zyklenstabilität erzielen.⁴⁶

Als Elektrolyte werden in ASSBs typischerweise sulfidische oder auch oxidische Materialien verwendet. Einer der wichtigsten aktuell verwendeten Elektrolyte ist $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$. Als Kathoden-Wirtsmaterialien kommen analog zu den LIBs in der Regel Übergangsmetalloxide mit Schichtstruktur, insbesondere NMC, zum Einsatz. Zur Stabilisierung der Grenzflächen werden die Kathoden-Aktivmaterialpartikel häufig mit dünnen Schutzhüllen im Bereich weniger Nanometer ummantelt. Diese Hüllen dienen der Verhinderung von Degradationsprozessen, indem der direkte elektronische Kontakt zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt eingeschränkt

wird. Gleichzeitig müssen – um die Funktion der Batterie zu gewährleisten – Lithiumionen ausgetauscht werden. Zum Einsatz kommen beispielsweise LiNbO_3 oder LiTaO_3 .^{47–49} Aufgrund der geringen Dicke der Ummantelungen gestaltet sich die Charakterisierung kompliziert, weshalb die exakte Funktionsweise bisher nur unzureichend verstanden ist.

Wie bei der LIB werden auch den ASSB-Aktivmaterialien in der Regel zusätzliche Additive wie Ruß und Polymerbinder zur Verbesserung von elektronischer Leitfähigkeit und mechanischer Stabilität beigemengt. Um hohe Widerstände zu verhindern, ist eine gute Kontaktierung zwischen allen beteiligten Phasen entscheidend. Dies gestaltet sich bei der Verwendung fester Elektrolyte naturgemäß schwieriger, da diese, anders als flüssige Elektrolyte, nicht einfach in Hohlräume innerhalb der Kathode fließen können. Aus diesem Grund müssen Aktivmaterial und Festkörperelektrolyt gezielt miteinander vermischt werden. Dies geschieht beispielsweise durch Kugelmahlen oder auch durch Abscheidung des Elektrolyten aus entsprechenden Lösungsmitteln.⁵⁰ Zusätzlich wird zur Verbesserung der Kontaktierung ein hoher mechanischer Druck appliziert. Volumenänderungen während der Zyklisierung können leicht zu Rissen und Leerstellen zwischen Festelektrolyt und Aktivmaterial führen, was die Zellperformanz negativ beeinflusst.^{45,51} Die Optimierung von ASSBs erfordert aus diesen Gründen insbesondere ein tiefergehendes Verständnis der Prozesse auf der Ebene einzelner Körner und Korngrenzen.⁴⁸

2.2.3 Magnesium-Batterie

Dem weltweit steigenden Bedarf an reversiblen Energiespeichern steht eine begrenzte Förderkapazität von Lithium gegenüber. Zwar wären die identifizierten natürlichen Vorkommen von Lithium mit 86 Millionen Tonnen⁵² bei weitem ausreichend, um den erwarteten Bedarf der nächsten Jahre zu decken.⁵³ Diese Vorkommen konzentrieren sich jedoch auf wenige Gebiete - insbesondere in Südamerika - und sind bisher zu großen Teilen unerschlossen. So findet beispielsweise in Bolivien, wo sich mit 21 Millionen Tonnen die größten Lithium-Vorkommen weltweit befinden, bisher keine Förderung in relevantem Ausmaß statt.⁵² Es besteht die Befürchtung, dass zumindest temporär Angebotsengpässe entstehen könnten, was mit einer Preissteigerung von LIBs verbunden wäre.⁵³ Hinzu kommt, dass die Lithium-Förderung zunehmend ökologische und politische Probleme aufgrund des hohen Wasserbedarfs bei der Gewinnung aus Salzseen aufwirft.⁵⁴ Dies gilt insbesondere in ohnehin wasserarmen Regionen in Chile, welches nach Australien der aktuell zweitwichtigste Exporteur von Lithium ist.

Aus den genannten Gründen stellt die Entwicklung leicht verfügbarer und kostengünstiger Alternativkonzepte zur etablierten LIB ein wichtiges Ziel dar. Insbesondere im Bereich stationärer Energiespeicher können hierfür auch Systeme mit niedrigerer Energiedichte Anwendung finden. Als Beispiel soll an dieser Stelle die Mg-Batterie angeführt werden. Magnesium zeigt mit 4% einen deutlich höheren Anteil in der Erdkruste als Lithium, welches nur zu 0.006 % vorkommt. Damit besteht prinzipiell eine deutlich höhere Verfügbarkeit. Eine potenziell äußerst interessante Materialklasse zur Verwendung als Aktivmaterial in Mg-Batterien stellen die sogenannten Chevrel-Phasen dar. Ein Vertreter dieser Klasse wird in zwei Publikationen dieser Arbeit (siehe Kapitel 3.1 und 3.3) näher untersucht. Die dem allgemeinen Strukturtyp $M_xMo_6T_8$ (M = Metall, T = S, Se) zuzuordnenden Materialien ermöglichen erstaunlicherweise nicht nur die reversible Interkalation von monovalenten Kationen wie Li^+ oder Na^+ , sondern ebenfalls von divalenten Kationen wie Mg^{2+} . Seit einer frühen Publikation von Aurbach et al.,⁵⁵ in welcher eine Mg-Batterie unter Einsatz einer Chevrel-Kathode mit einem Kapazitätsverlust von <15% nach 2000 Zyklen entwickelt wurde, findet kontinuierlich weitere Forschung an diesem Materialsystem statt.^{56–58} Das Ziel dieser Forschung besteht insbesondere in der Erhöhung der real erreichten Energie- und Leistungsdichte.⁵⁹ Trotz relativ hoher erreichbarer Kapazitäten von 122 mAh/g ist die Energiedichte durch die niedrige Zellspannung in Chevrel-basierten Mg-Batterien von nur etwa 1.2 V begrenzt.⁵⁹ Die Leistungsdichte in Magnesium-Batterien ist bisher durch die vergleichsweise träge Kinetik des zweiwertigen Magnesiums limitiert.⁶⁰ Sollten in diesen Bereichen weitere Erfolge erzielt werden, könnte die Mg-Batterie als kostengünstige Alternative zur LIB einen wichtigen Platz im Bereich stationärer Energiespeicher einnehmen.

2.3 Verbesserung der Batterieperformanz

Innerhalb der vergangenen Jahrzehnte wurden große Anstrengungen unternommen, um Batteriesysteme in Bezug auf Energiedichte, Zyklenstabilität, Leistungsdichte und Kosteneffizienz zu verbessern sowie auftretende Sicherheitsrisiken (insbesondere aufgrund der Entflammbarkeit) zu minimieren. Dies geht sowohl mit ingenieurstechnischen Leistungen auf dem Batterie- und Zell-Level als auch mit chemischer Materialoptimierung einher.

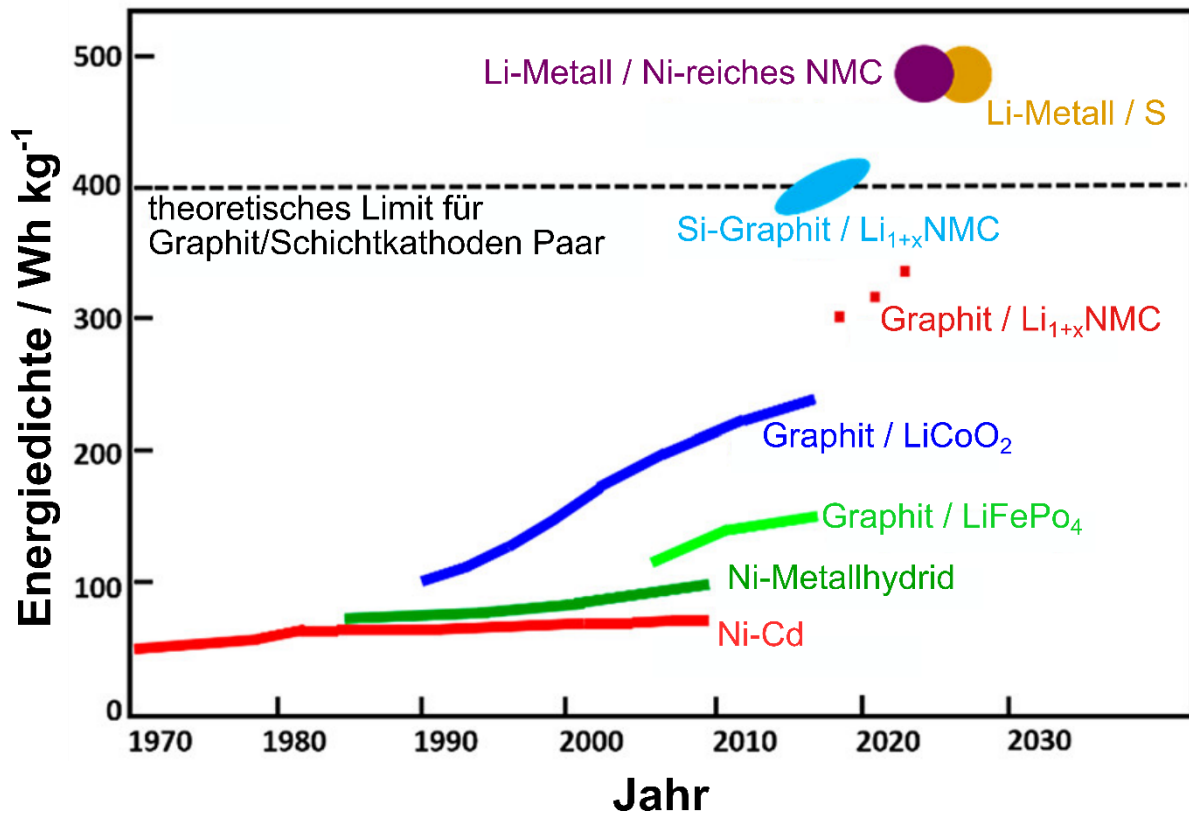


Abbildung 6: Historische Entwicklung der gravimetrischen Energiedichte verschiedener Batteriesysteme. Die Abkürzung NMC steht für Nickel-Mangan-Cobaltat. Die Datenpunkte ab 2018 stellen Prognosen dar. Mit Genehmigung in adaptierter Form übernommen aus:⁶¹ Copyright© 2018 American Chemical Society.

So konnte die gravimetrische Energiedichte der LIB selbst ohne Veränderung der Aktivmaterialien (Graphit/LiCoO₂) innerhalb der letzten 30 Jahre von etwa 100 Wh/kg im Jahr 1990 auf über 250 Wh/kg gesteigert werden.⁶¹ Diese Verbesserung hängt maßgeblich mit der Erhöhung des Massenanteils der Aktivmaterialien gegenüber den nicht aktiv an der Ladungsspeicherung beteiligten Komponenten wie Stromabnehmer, Zellummantelung oder Separator zusammen. Dies ist jedoch nur in einem begrenzten Rahmen möglich, da auch die passiven Bauteile wichtige Funktionen innerhalb der Batterie einnehmen. Wird ihr Anteil zu stark reduziert, so kann es beispielsweise vermehrt zu unerwünschten *Joule-Heating*-Effekten mit der Folge einer verringerten Batterie-Lebensdauer oder – im schlimmsten Fall – zu Sicherheitsrisiken führen.^{62,63} In jüngster Vergangenheit konnte die Energiedichte durch die zusätzliche Substitution der Aktivmaterialien noch einmal deutlich erhöht werden (vgl. Abbildung 6). In modernen Zellen wird auf der Kathodenseite in der Regel Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltat (NMC) in unterschiedlichen Zusammensetzungen anstelle von LiCoO₂ verwendet. Auf der Anodenseite kommt vermehrt Graphit mit geringen Anteilen an Silizium zum Einsatz.

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

Die Zyklenstabilität, und damit zusammenhängend die Batterielebensdauer, konnte unter anderem durch die Optimierung von Batteriemanagementsystemen verbessert werden. Ein wichtiger Faktor besteht dabei in der effektiven Temperaturkontrolle, weshalb das Managementsystem gegebenenfalls die Leistung der Batterie zur Eindämmung von *Joule-Heating* begrenzen muss.⁶⁴ Auf mikroskopischer Ebene ist jedoch sowohl für LIBs als auch für ASSBs in vielen Fällen bisher nicht verstanden, wodurch Kapazitätsverluste mit steigendem Batteriealter tatsächlich verursacht werden. Diskutiert werden unter anderem Kontaktabbrüche aufgrund mechanischer Verformungen während der Zyklisierung, irreversible Phasenumwandlungen sowie Dendritbildung.^{65–67} Um solchen Effekten besser vorzubeugen, ist in Zukunft ein besseres Verständnis der beteiligten Prozesse auf mikro- bzw. nanoskopischer Ebene notwendig.^{48,67,68}

Eine weitere wichtige Kenngröße ist die Leistungsdichte. Dies gilt insbesondere für Hochleistungsanwendungen, beispielsweise im Rahmen der Elektromobilität, wo die Ladegeschwindigkeit eine für die Marktakzeptanz entscheidende Größe darstellt. Experimentelle Befunde sowie theoretische Modellierungen legen nahe, dass in vielen Fällen eine Erhöhung der Leistungsdichte durch die Reduktion der Dicke der Elektroden erzielt werden kann.^{69–72} Dies führt jedoch gleichzeitig zu einer Verringerung der Energiedichte, da das Verhältnis zwischen Aktivmaterial und passiven Bauteilen ungünstiger wird. An diesem Beispiel wird deutlich, dass es sich um komplexe Multiparametersysteme mit widersprüchlichen Anforderungen handelt, in denen die Veränderung einer Stellschraube stets zu einer Veränderung des Gesamtsystems führt. Deshalb ist stets ein tiefergehendes Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse nötig, um effektive Batterieoptimierung betreiben zu können.

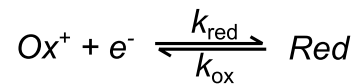
Im Allgemeinen ist die Kinetik – und damit die Leistungsdichte der Batterie – limitiert durch eine Reihe verschiedener Polarisierungseffekte. Diese können in drei verschiedene kinetische Effekte eingeteilt werden:⁷³ Zu nennen ist die Aktivierungs-Polarisation, welche aufgrund des Ladungstransferwiderstandes zwischen den Grenzflächen (beispielsweise zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt) auftritt. Eine detaillierte Beschreibung erfolgt im direkten Anschluss in Kapitel 2.4. Zusätzlich besteht die Ohmsche Polarisierung, welche aus den Ohmschen Widerständen der einzelnen Zellbauteile, beispielsweise des Stromabnehmers resultiert. Den dritten Effekt stellt die Konzentrations-Polarisation dar, welche durch Massentransportlimitierungen bedingt ist. Untersuchungen zum diffusiven Massentransport stellen einen Schwerpunkt aller drei in dieser Arbeit enthaltenen Publikationen dar. Eine

ausführliche theoretische Beschreibung der zugrundeliegenden Prozesse erfolgt im Anschluss in Kapitel 2.5.

2.4 Ladungstransferreaktionen

Ladungstransferreaktionen spielen eine entscheidende Rolle in Batterien, da sie den Austausch der Ladungsträger an den Grenzflächen der verschiedenen Phasen ermöglichen. In diesem Kapitel soll ein allgemeiner Überblick zur Beschreibung dieser Reaktionen gegeben werden. Die beschriebenen Grundlagen sind darüber hinaus elementar für das Verständnis der in Kapitel 2.6 vorgestellten Analytikmethoden, bei denen gezielt Ladungstransferreaktionen an der Grenzfläche zwischen Probe und Elektrode induziert werden.

Im Folgenden wird das einfache Beispiel einer Ein-Elektronen-Ladungstransferreaktion



mit den Ratenkonstanten k_{red} und k_{ox} betrachtet. Die Gesamtstromdichte der Reaktion ergibt sich aus der Summe von anodischem und kathodischem Teilprozess:

$$j = j_a + j_k \quad (1)$$

Hier ist j die Stromdichte und die Subskripte a und k stehen für anodisch bzw. kathodisch. Die einzelnen Teilströme ergeben sich zu:^{74,75}

$$j_a = F k_{\text{ox}} c_{\text{red}}^{\text{int}} \quad (2)$$

$$j_k = -F k_{\text{red}} c_{\text{ox}}^{\text{int}} \quad (3)$$

Dabei bezeichnen $c_{\text{red}}^{\text{int}}$ und $c_{\text{ox}}^{\text{int}}$ die lokalen Konzentrationen der reduzierten bzw. oxidierten Spezies an der Grenzfläche (*engl.: interface*, kurz: *int*) und F ist die Faraday-Konstante. Die Ratenkonstanten zeigen in guter Näherung ein Arrhenius-Verhalten und damit eine exponentielle Abhängigkeit vom Potentialabfall über der Grenzfläche. Zur Beschreibung dieser empirischen Beobachtung wird oft die Butler-Volmer-Gleichung verwendet, welche den Zusammenhang zwischen Gesamtstromdichte und Überspannung herstellt.^{74,75}

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

$$\frac{j}{j_0} = \frac{c_{\text{red}}^{\text{int}}}{c_{\text{red}}^{\text{bulk}}} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta_D\right) - \frac{c_{\text{ox}}^{\text{int}}}{c_{\text{ox}}^{\text{bulk}}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta_D\right) \quad (4)$$

Hier ist η_D die Durchtrittsüberspannung, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, c^{bulk} die *bulk*-Konzentration der entsprechenden Spezies und j_0 die Austauschstromdichte.

Die letztgenannte Größe beschreibt die Geschwindigkeit des Stoffaustauschs an der Grenzfläche im Gleichgewichtszustand und ist ein wichtiges Maß für die Kinetik der Grenzflächenreaktion. Dies kann gut anhand von Gleichung (4) verdeutlicht werden. Wird der Grenzfall einer sehr niedrigen Austauschstromdichte betrachtet, so ist bereits ein geringer Strom mit einer großen Überspannung verbunden. Es besteht somit eine starke Aktivierungspolarisation, was zu einer Hemmung der Kinetik der Batterie und damit zu einer verringerten Leistungsdichte führen kann.

Im Grenzfall einer sehr hohen Austauschstromdichte sind dagegen hohe Stromflüsse möglich, ohne dass es zu einer signifikanten Durchtrittsüberspannung käme. In diesem Fall wird der Ladungstransfer als reversibel bezeichnet. Dies bedeutet, dass sich die lokalen Konzentrationen der beteiligten Spezies an der Grenzfläche dauerhaft im lokalen Gleichgewicht befinden und rein thermodynamisch nach der lokalen Nernst-Gleichung beschrieben werden können:^{74–76}

$$\frac{a_{\text{ox}}^{\text{int}}}{a_{\text{red}}^{\text{int}}} = \exp\left(\frac{F}{RT} (E_{\text{loc}} - E^0)\right) \quad (5)$$

Hier sind $a_{\text{ox}}^{\text{int}}$ und $a_{\text{red}}^{\text{int}}$ die lokalen Aktivitäten von oxidiertem und reduziertem Spezies an der Grenzfläche, welche über die Aktivitätskoeffizienten mit den Konzentrationen verknüpft sind. Weiterhin beschreibt E_{loc} den Anteil des Elektrodenpotentials, welcher aus dem Potentialabfall über der Grenzfläche resultiert, und E^0 das Standardreduktionspotential.

In einem erfolgreichen Zelldesign mit dem Ziel einer hohen Leistungsdichte sollten somit hohe Werte für j_0 an allen relevanten Grenzflächen angestrebt werden. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass eine möglichst vollständige Kontaktierung mit stabilen Grenzflächen und niedrigen Ladungstransferwiderständen ($R_{\text{CT}} \propto j_0^{-1}$) zur Minimierung der Durchtrittsüberspannung nötig ist.

2.5 Massentransport

Die Gesamt-Performanz einer Batterie wird darüber hinaus maßgeblich durch die Geschwindigkeit des Massentransports innerhalb der einzelnen Phasen beeinflusst. Dieser erfolgt in Batterien aufgrund der Triebkraft des elektrochemischen Potentialgradienten. Wird der Transport von nur einer Spezies betrachtet und einfachheitshalber angenommen, dass Korrelationen mit weiteren Spezies vernachlässigbar sind, so gilt:

$$J_i \propto \nabla \tilde{\mu}_i \quad (6)$$

Hier bezeichnet J_i den Teilchenfluss und $\nabla \tilde{\mu}_i$ den elektrochemischen Potentialgradienten der Spezies i . Das elektrochemische Potential setzt sich zusammen aus⁷⁶

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + q_i F \phi \quad (7)$$

wobei μ_i das chemische Potential, q_i die Ladung und ϕ das elektrische Potential darstellen. Somit lassen sich die Transportvorgänge in Diffusion (Transport am chemischen Potentialgradienten) und Migration (Transport am elektrischen Potentialgradienten) aufteilen. In verschiedenen Bereichen bzw. Phasen einer Batterie können – je nach Randbedingungen – beide Effekte oder auch nur jeweils einer der beiden Effekte zum Tragen kommen. Dies wird, nach einer grundlegenden Einführung, im weiteren Verlauf des Kapitels detailliert besprochen.

Als Migration wird der Transport geladener Teilchen in einem elektrischen Feld bezeichnet. Eine einfache Beschreibung erfolgt nach dem Ohmschen Gesetz:^{76,77}

$$j^m = \sigma_{dc} \nabla \phi \quad (8)$$

Hier ist j^m die Stromdichte und σ_{dc} die dc-Leitfähigkeit. Unter der vereinfachenden Annahme, dass keine Korrelation zwischen verschiedenen Spezies auftreten, setzt sich die gesamte Leitfähigkeit σ_{dc} aus der Summe der Einzelleitfähigkeiten der beteiligten Spezies i zusammen:

$$\sigma_{dc} = \sum_i \sigma_i \quad (9)$$

Der chemischen Diffusion liegt dagegen der Transport am Gradienten des chemischen Potentials μ zugrunde. Für dieses gilt^{76,78}

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i c_i) \quad (10)$$

wobei μ_i^0 das chemische Standardpotential a_i die Aktivität, γ_i den Aktivitätskoeffizienten und c_i die Konzentration von i darstellen. Unter den Annahmen, dass das chemische Standardpotential konstant ist und die Konzentrationsänderung proportional zur Aktivitätsänderung ist, kann die bekannte Form des ersten Fickschen Gesetzes verwendet werden:

$$J_i^d = -D_i^c \cdot \nabla c_i \quad (11)$$

Dieses beschreibt den diffusiven Fluss J^d mithilfe des chemischen Diffusionskoeffizienten D^c am Gradienten der Konzentration c . Da für Migration und Diffusion grundsätzlich die gleichen elementaren Teilchensprünge nötig sind, besteht ein Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und Leitfähigkeit:⁷⁷

$$D_i^\sigma = \frac{\sigma_i RT}{z_i^2 F^2 c_i} \quad (12)$$

Dieser Zusammenhang wird als Nernst-Einstein-Gleichung bezeichnet. Es ist zu beachten, dass der hier verwendete Leitfähigkeits-Diffusionskoeffizient D^σ nur in idealen Systemen – das heißt ohne Interaktion der Teilchen untereinander – äquivalent zum chemischen Diffusionskoeffizienten D^c ist. In realen Systemen unterscheiden sich die Größen jedoch. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wurde das sogenannte Haven-Verhältnis H_R eingeführt:^{77,79}

$$H_R = \frac{D^*}{D^\sigma} \quad (13)$$

Dieses stellt eine Proportionalitätskonstante zwischen dem Leitfähigkeits-Diffusionskoeffizienten und einem weiteren Diffusionskoeffizienten – dem sogenannten *Tracer*-Diffusionskoeffizienten D^* – dar. D^* hat eine hohe praktische Relevanz, da eine direkte Bestimmung dieser Größe mittels der häufig verwendeten Methode der Feldgradienten-Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: *pulsed field gradient nuclear magnetic resonance spectroscopy*, PFG-NMR) möglich ist. Bei dieser Methode wird das mittlere

Verschiebungsquadrat von *Tracer*-Atomen innerhalb eines bestimmten Zeitschritts, welches aufgrund Brownscher Molekularbewegung auftritt, ermittelt. D^* wiederum kann mittels der Darken-Dehlinger-Beziehung in den chemischen Diffusionskoeffizienten überführt werden.⁸⁰

$$D_i^c = D_i^* \cdot \frac{d \ln(a_i)}{d \ln(c_i)} \quad (14)$$

Dabei wird der thermodynamische Faktor $d \ln(a_i)/d \ln(c_i)$ verwendet. Dieser nimmt einen Wert von eins an, wenn Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vernachlässigbar sind. Dies gilt in guter Näherung für niedrig konzentrierte Lösungen. Im Fall hochkonzentrierter Flüssigelektrolyte kann der thermodynamische Faktor jedoch stark von eins abweichen, wodurch sich entsprechend auch D_i^c und D_i^* deutlich voneinander unterscheiden.⁷⁹

Bei der Diffusion geladener Teilchen gilt darüber hinaus, dass die Ladungsträgerneutralität gewahrt bleiben muss. Dies bedeutet, dass sich in einem binären System die Konzentration der beiden gegensätzlich geladenen Spezies nur gemeinsam verändern kann. Dies hat weitreichende Konsequenzen für den Ladungsträgertransport in Batterien. So wird der Transport von Lithiumionen durch den Flüssigelektrolyten in LIBs sowohl migrativ als auch diffusiv getrieben. In Festkörperelektrolyten von ASSBs findet dagegen rein migrativer Transport statt. Aufgrund des starren Anionengitters und der vernachlässigbaren Beweglichkeit der Elektronen kann sich hier kein Konzentrationsgradient aufbauen. Im Aktivmaterial von LIBs und ASSBs findet sogenannte ambipolare Diffusion statt. Dies beschreibt den gekoppelten Transport positiver und negativer Ladungsträger in ionisch-elektronisch gemischtleitenden Materialien (*engl.: mixed ionic-electronic conductors*, MIECs) unter strengen Ladungsträgerneutralitätsbedingungen. Im Falle von LIB/ASSB-Aktivmaterialien handelt es sich demnach um den gemeinsamen Transport von Lithiumionen und Elektronen, wodurch netto der Transport von Lithium stattfindet. Elektronen und Ionen erhalten einen gemeinsamen Diffusionskoeffizienten, welcher als ambipolarer Diffusionskoeffizient von Lithium D_{Li}^a bezeichnet wird.^{81,82}

$$D_{Li}^a = \frac{D_{Li^+}^* \cdot c_{e^-} \cdot D_{e^-}^*}{c_{Li} \cdot D_{Li^+}^* + c_{e^-} D_{e^-}^*} \cdot \frac{d \ln(a_{Li})}{d \ln(c_{Li})} \quad (15)$$

Der thermodynamische Faktor kann im Fall typischer Elektrodenmaterialien wie $LiCoO_2$ sehr hohe Werte von $> 10^3$ annehmen.^{83,84} Aus diesem Grund ist unbedingt auf die korrekte Unterscheidung der verschiedenen Diffusionskoeffizienten zu achten.

Analog zu (11) gilt für den durch ambipolare Diffusion bedingten Fluss:

$$J_{\text{Li}} = -D_{\text{Li}}^{\text{a}} \nabla c_{\text{Li}} \quad (16)$$

Während des Ladens bzw. Entladens einer LIB/ASSB wird Lithium an der Grenzfläche des Aktivmaterials aufgrund von Ladungstransferreaktionen interkaliert bzw. deinterkaliert (vgl. Kapitel 2.4). Ist der ambipolare Transport innerhalb der Körner langsam gegenüber diesen Grenzflächenprozessen, so bilden sich große Diffusions-Widerstände aus. Zur Erzielung hoher Leistungsdichten ist es deshalb elementar, hohe D_{Li}^{a} zu realisieren. Ein wichtiger Schritt in der Materialentwicklung ist dabei eine effektive Analytik zur verlässlichen Bestimmung von D_{Li}^{a} . In den folgenden Kapiteln werden die wichtigsten etablierten Techniken vorgestellt. Dabei zeigt sich, dass die Messung ambipolarer Diffusionskoeffizienten keineswegs trivial ist, was insbesondere für die in modernen Batterien typischerweise verwendeten Kompositelektroden gilt.

2.6 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in Elektrodenmaterialien

Gezieltes Material – und Zell-Design erfordert Möglichkeiten der effektiven Analytik zur verlässlichen Ermittlung des ambipolaren Diffusionskoeffizienten in MIEC-Materialien. An klassischen, etablierten Techniken in diesem Bereich sind insbesondere die potentiostatische und die galvanostatische intermittierende Titrationstechnik (*engl.: potentiostatic / galvanostatic intermittend titration technique*, PITT / GITT) sowie die elektrochemische Impedanzspektroskopie (*engl.: electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) zu nennen.^{40,85–87} Diese Methoden liefern verlässliche Ergebnisse für Dünnschicht-Elektroden, in denen ausschließlich eindimensionale Diffusion stattfindet. Die Anwendung auf moderne Kompositelektroden ist dagegen problematisch. In diesem Fall müssen die Modelle zunächst um radiale Diffusionsprozesse erweitert werden.^{87,88} Hinzu kommt, dass elementare Größen wie die Oberfläche der Aktivmaterialpartikel oder die Diffusionslängenverteilung innerhalb der Partikel meist nicht exakt bekannt sind und deshalb abgeschätzt werden müssen. Darüber hinaus finden in LIBs neben der Diffusion im Aktivmaterial weitere Transportprozesse statt (vgl. Abbildung 7). Insbesondere die Salzdifffusion innerhalb der Elektrolyt-gefüllten Poren ist problematisch, da diese beiden Prozesse häufig auf ähnlichen Zeitskalen ablaufen, wodurch sich eine Trennung in GITT, PITT und EIS äußerst kompliziert gestaltet.^{40,41} Weiterhin können Transportlimitierungen im Aktivmaterial zu einer inhomogenen Verteilung von Lithium und

somit auch zu räumlich variierenden Diffusionskoeffizienten führen. Dies kann durch die genannten klassischen, makroskopischen Analytikmethoden nicht abgebildet werden.

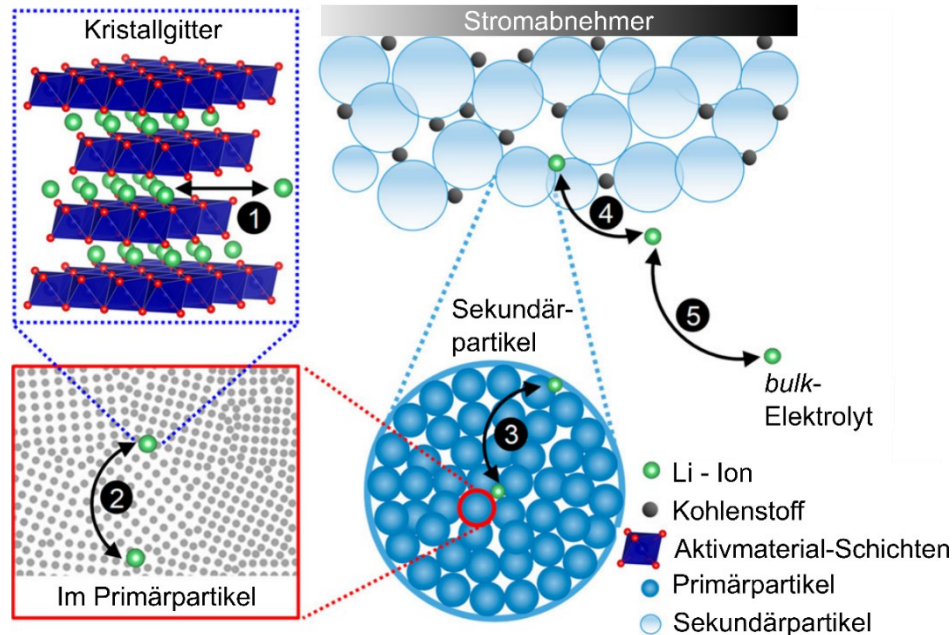


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Ladungsträgertransportes in einer LIB von mikro- zu makroskopischen Größenordnungen. (1) Sprünge innerhalb des Kristallgitters. (2) Ambipolare Diffusion innerhalb eines Primärpartikels. (3) Transport zwischen den Primärpartikeln innerhalb eines Sekundärpartikels. (4) Salzdifusion in den elektrolytgefüllten Poren der Elektrode. (5) Salzdifusion innerhalb des *bulk*-Flüssigelektrolyten. Mit Genehmigung in adaptierter Form übernommen aus:⁴⁰ Copyright© 2018 American Chemical Society.

Aus den genannten Gründen sind Methoden nötig, welche die lokale Bestimmung des Diffusionskoeffizienten einzelner Aktivmaterialpartikel mit suffizienter Auflösung erlauben. In den folgenden Kapiteln werden zwei literaturbekannte Methoden vorgestellt, welche zu diesem Zweck Mikro- bzw. Nanoelektroden verwenden. Alle drei der in dieser Arbeit enthaltenen Publikationen beschäftigen sich mit der Neu- oder Weiterentwicklung derartiger Methoden.

2.6.1 Mikroelektrodenbasierte Polarisation / Depolarisation

Bereits in den frühen 1980er Jahren entwickelten RICKERT und WIEMHÖFER eine Methode zur lokalen Bestimmung des ambipolaren Diffusionskoeffizienten unter Verwendung von Platin-Mikroelektroden.⁸² Die Messungen erfolgten an der Tieftemperaturphase von Cu_2S

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

(monoklines Chalkosit), welches einen ionisch-elektronischen Gemischtleiter (engl.: *mixed ion-electron conductor*, MIEC) mit einem ambipolaren Diffusionskoeffizienten von Kupfer im Bereich $D_{\text{Cu}}^a \approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, einer Stöchiometriebreite zwischen $\text{Cu}_{1.995}$ und $\text{Cu}_{2.000}$ und einer elektronischen Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-1} S/cm darstellt.⁸² Wird eine elektrische Potentialdifferenz zwischen Mikroelektrode und MIEC erzeugt, so stellt sich in Abhängigkeit der Überspannung eine veränderte lokale Kupfer-Konzentration an der Grenzfläche ein (vgl. Kapitel 2.4). Durch ambipolare Diffusion von Kupfer (vgl. Kapitel 2.5) kommt es zur Ausbildung eines Kupfer-Konzentrationsgradienten. Analog zu Gleichung (16) wird die Diffusion wie folgt beschrieben:

$$J_{\text{Cu}} = -D_{\text{Cu}}^a \nabla c_{\text{Cu}} \quad (17)$$

Nach ausreichend langer Polarisationszeit kommt es zur Ausbildung eines stationären Zustandes, welcher als Ausgangspunkt für die anschließende Depolarisation dient. Während dieser wird mit einer kleinen Wechsellspannung die Relaxation der Leitfähigkeit des Materials verfolgt. Dies funktioniert im Falle des Cu_2S gut, da das Material eine starke Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von der Stöchiometrie aufweist.⁸² Die Geschwindigkeit dieser Relaxation hängt somit direkt davon ab, wie schnell der Ausgleich des Konzentrationsprofils zum Gleichgewichtszustand erfolgt, und lässt demnach quantitative Rückschlüsse auf D_{Cu}^a zu.

Ein großer Vorteil in der Verwendung von Mikroelektroden besteht darin, dass die Dynamik der Ausbreitung des Konzentrationsgradienten grundsätzlich anders verläuft, als dies unter Verwendung makroskopischer Elektroden der Fall ist (vgl. Abbildung 8). Bei letztgenannten kann das Anwachsen der Diffusionsschicht in guter Näherung als eindimensionaler Prozess beschrieben werden. Gleichung (17) reduziert sich dadurch zu der häufig verwendeten eindimensionalen Form des ersten Fickschen Gesetzes:

$$J_{\text{Cu}}^{1\text{D}} = -D_{\text{Cu}}^a \frac{dc_{\text{Cu}}}{dx} \quad (18)$$

Hier beschreibt dc_{Cu}/dx den Konzentrationsgradient in nur eine Raumrichtung. Als Folge wächst die Diffusionsschicht unter Verwendung makroskopischer Elektroden bis zur Ausbildung eines linearen Konzentrationsprofils an, welches sich bis zur Gegenelektrode erstreckt. Im Gegensatz dazu ist bei Verwendung einer Mikroelektrode die Diffusion in alle drei Raumrichtungen entscheidend. Dies führt dazu, dass sich statt eines linearen Profils ein radiales Profil ausbildet, dessen stationärer Zustand signifikant früher erreicht wird – nämlich

sobald die Diffusionslänge deutlich den Kontaktradius der Mikroelektrode übersteigt.^{75,89} Eine schematische Darstellung der unterschiedlichen stationären Profile findet sich in Abbildung 8.

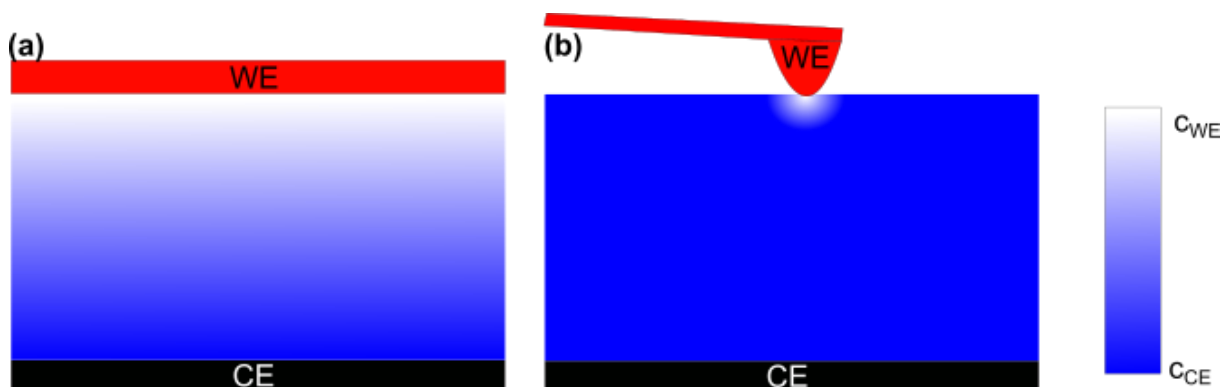


Abbildung 8: Schematische Darstellung der unterschiedlichen stationären Konzentrationsprofile bei Verwendung einer Makroelektrode (a) bzw. einer Mikroelektrode (b). *WE* steht hier für Arbeitselektrode (*engl.: working electrode*) und *CE* für Gegenelektrode (*engl.: counter electrode*). (a) Es ergibt sich ein lineares Konzentrationsprofil, welches sich über die gesamte Probe zwischen *WE* und *CE* erstreckt. (b) Der stationäre Zustand entspricht einem räumlich begrenzten, radialen Konzentrationsverlauf in unmittelbarer Nähe der Elektrode.

Die durch den Mikroelektrodenradius limitierte Diffusionslänge ermöglicht die Untersuchung von Materialien mit geringen Diffusionskoeffizienten im Rahmen praktikabler Messzeiten. Gleichzeitig gestaltet sich die Interpretation der Messdaten jedoch komplizierter als bei Makroelektroden, da die exakte theoretische Beschreibung des radialen Profils im stationären Zustand erforderlich ist. Hierfür existieren sowohl analytische als auch numerische Lösungen für verschiedene Geometrien der Mikroelektrode.^{89–92} In Kapitel 3.2 wird eine neue Implementierung zur Simulation von Polarisation und Depolarisation im dreidimensionalen Raum vorgestellt.

Die mikroelektrodenbasierte Methode zur Bestimmung ambipolarer Diffusionskoeffizienten funktioniert zuverlässig für Materialien mit hoher elektronischer Leitfähigkeit. Leider ist die Anwendung für typische Elektrodenmaterialien schwierig, da diese in der Regel eine deutlich niedrigere elektronische Leitfähigkeit aufweisen (beispielsweise etwa 10^{-4} S/cm im Fall von Li_1CoO_2).⁹³ Hier wäre eine extrem hohe Stromauflösung vonnöten, um die Relaxation der Leitfähigkeit dennoch mit einer geringen Elektrodenfläche (zur Erzielung einer hohen lateralen Auflösung) messen zu können. Das grundlegende Konzept der Messmethode bietet dennoch

großes Potential, weshalb es im Rahmen dieser Arbeit bei der Entwicklung einer neuartigen Methode (vgl. Kapitel 3.2) aufgegriffen wurde.

2.6.2 Elektrochemische Verformungsmikroskopie

Die von Balke et al.²⁹ entwickelte elektrochemische Verformungsmikroskopie (*engl.: electrochemical strain microscopy, ESM*) zielt auf die lokale Untersuchung von Diffusion und elektromechanischer Ausdehnung in ionisch-elektronisch gemischtleitenden Materialien (*engl.: mixed ion-electron conductor, MIEC*) ab. Die Methode basiert auf der Rasterkraftmikroskopie (*engl. atomic force microscopy, AFM*): Es wird eine leitfähige AFM-Spitze verwendet, welche als Elektrode fungiert. Da der Spitzenradius von AFM-Spitzen typischerweise in der Größenordnung zwischen 10 und 100 Nanometern liegt, sind im Vergleich zu Mikroelektroden deutlich höhere laterale Auflösungen erzielbar. Die leitfähige Spitze wird auf einen MIEC aufgesetzt und es wird eine Wechselspannung zwischen Spitze und Probe angelegt. Daraus resultiert eine periodische, lokale Stöchiometrieänderung im nanoskopischen Volumen unterhalb der Spitze. Dem liegt der Ladungstransfer von Elektronen über die Grenzfläche (vgl. Kapitel 2.4) und ambipolare Diffusion von Ionen und Elektronen (vgl. Kapitel 2.5) innerhalb des lokalen Volumens unterhalb der AFM-Spitze zugrunde. Handelt es sich also beispielsweise um ein LIB-Elektrodenmaterial wie LiCoO_2 , so kommt es zu einer periodischen Auslenkung der lokalen Lithium-Konzentration.

Typischerweise besteht in kristallinen Materialien eine Korrelation zwischen Stöchiometrie und Ausdehnung der Elementarzelle, welche anhand röntgenographischer Untersuchungen quantifiziert werden kann. Somit resultiert aus der lokalen Stöchiometrieänderung eine Probenverformung, welche als Vegard-Verformung bezeichnet wird. Da das Anregungssignal in einer periodischen Wechselspannung besteht, zeigt auch die Vegard-Verformung einen periodischen Verlauf. Detektiert wird diese Verformung schließlich anhand der Auslenkung des AFM-Federbalkens, welcher auf die Probe drückt. Das Messprinzip ist schematisch in Abb. 9 dargestellt.

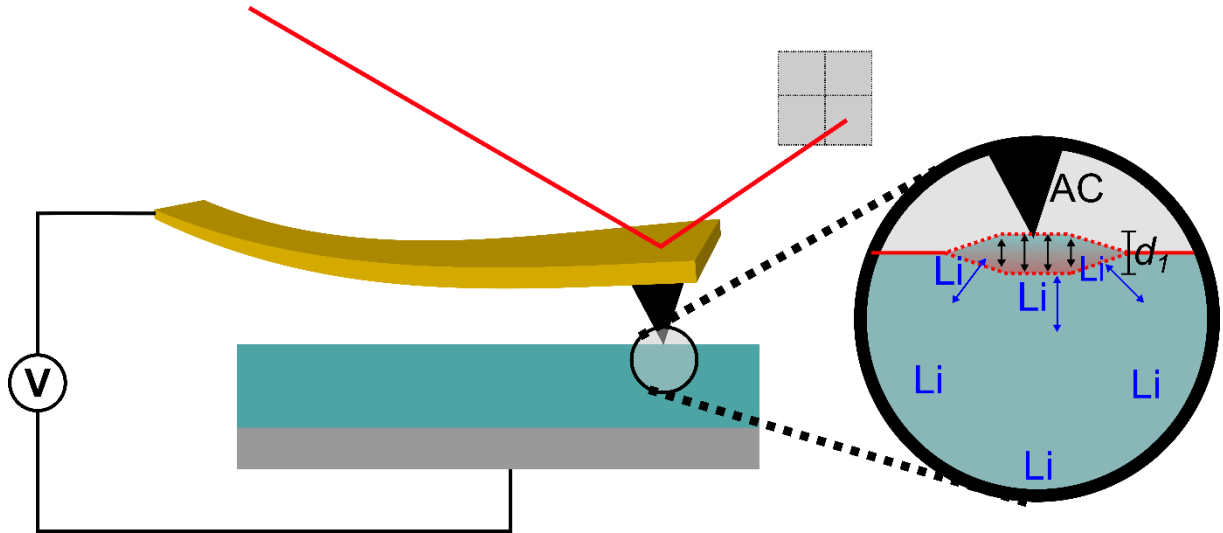


Abbildung 9: Schematische Darstellung des ESM-Messprinzips. Die im Kontakt zwischen Probe und Spitze angelegte Wechselspannung führt zu einer periodischen Probenverformung d_1 aufgrund von ambipolarer Diffusion (hier gezeigt am Beispiel eines Lithiumionen-Elektronen Gemischtleiters). Die resultierende Durchbiegung des Federbalkens wird mithilfe einer Photodiode detektiert. Entsprechende Messgrößen sind unter anderem Amplitude und Phase der Federbalkenschwingung sowie die Lage der Kontaktresonanzfrequenz.

Unter der Voraussetzung, dass die Diffusionslänge kleiner als der AFM-Spitzendurchmesser ist, lässt sich die spannungsinduzierte Vegard-Verformung d_1 in erster Näherung nach Gleichung (19) beschreiben.²⁹

$$d_1 = 2(1 + \nu) \beta \frac{U_{ac}}{\eta_{ESM}} \sqrt{\frac{D^a}{2\pi f}} \quad (19)$$

Hier ist ν die Poisson-Zahl, U_{ac} die applizierte Wechselspannung, D^a der ambipolare Diffusionskoeffizient und f die Anregungsfrequenz. Zusammengefasst beschreibt der Term $\sqrt{D^a/(2\pi f)}$ die Diffusionslänge, über die sich das Konzentrationsprofil einstellt. Der Parameter $\eta_{ESM} = U_{ac}c/\Delta c$ verknüpft die angelegte Wechselspannung mit der an der Grenzfläche erzeugten relativen Konzentrationsänderung und beinhaltet deshalb unter anderem den Einfluss lokaler Kontakt- und Ladungstransferwiderstände (vgl. Kapitel 2.4). In der bisherigen wissenschaftlichen Diskussion wurde diesen Widerständen kein großer Einfluss auf das ESM-Signal beigemessen.^{29,94} Neue Ergebnisse, welche in Kapitel 3.3 vorgestellt werden, zeigen jedoch, dass dieser Parameter durchaus einen essentiellen Faktor in Bezug auf die induzierte Vegard-Verformung darstellt. Der Vegard-Koeffizient β beschreibt den

Zusammenhang zwischen relativer Änderung der kristallographischen Gitterparameter und relativer Konzentrationsänderung. Die Anregungsfrequenz f wird typischerweise so gewählt, dass sie der Kontaktresonanzfrequenz des mechanischen Schwingungssystems entspricht. Auf diese Weise kommt es zur Resonanzverstärkung des ESM-Signals, was die Messung sehr kleiner Probenverformungen im Bereich weniger Pikometer ermöglicht. Da sich die Kontaktresonanzfrequenz während einer Messung in Abhängigkeit der lokalen mechanischen Eigenschaften ändert, werden Techniken zur Resonanzverfolgung wie *band-excitation* (BE) oder *dual-ac-resonance-tracking* (DART) verwendet.⁹⁵

Zur besseren Übersicht folgt im Anschluss die Vorstellung einer exemplarischen Auswahl von Publikationen, welche ESM-Untersuchungen auf den aktuell wichtigsten Anoden- und Kathodenmaterialien beinhalten: In einer frühen Publikation wurde das klassische Kathodenmaterial LiCoO_2 untersucht, wobei die lokale Aktivierungsenergie der Lithium-Diffusion bestimmt wurde.⁹⁶ Etwas später untersuchten Zhu et al. dünne Filme des Kathodenmaterials $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ in verschiedenen Ladezuständen.⁹⁷ Dabei konnte durch die Kombination von Leitfähigkeits-AFM (engl.: *conductive* AFM, c-AFM) und ESM räumlich hochaufgelöst die Kopplung von ionischen und elektronischen Transportkoeffizienten beobachtet werden. Yang et al. berechneten aus ESM-Daten den Diffusionskoeffizienten von Lithium in einer Dünnschicht des Lithium-reichen Übergangsmetalloxids $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$.⁹⁸ Luchkin et al. untersuchten den Lithium-Transport in kommerziellen LiMn_2O_4 Elektroden und fanden in gealterten Elektroden um bis zu zwei Größenordnungen niedrigere Lithium-Diffusionskoeffizienten, verglichen mit dem ursprünglichen Zustand.⁹⁹ Darüber hinaus wurde die Technik auch auf elektronisch-ionisch gemischtleitende Polymere angewandt: Giridharagopal et al. verbanden ESM mit der AFM-basierten Messung lokaler mechanischer Eigenschaften und konnten so Korrelationen zwischen Struktur und elektrochemischer Performanz beobachten. Diese implizieren, dass die lokale Ionenaufnahme mit einer Umgestaltung der lokalen Polymerstruktur verbunden ist, was wiederum zu inhomogenen Transporteigenschaften innerhalb eines Polymerfilms führen kann.¹⁰⁰ Jesse et al. untersuchten mittels ESM den Transport von Lithium in Silicium-Anoden, wobei sie unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten für Körner und Korngrenzen fanden.⁶⁸

In jüngeren Publikationen wurde jedoch deutlich, dass sich die quantitative Interpretation von ESM-Daten deutlich komplizierter darstellt als ursprünglich angenommen. So besteht ein grundlegendes Problem der ESM darin, dass neben der Probendeformation weitere Kräfte auf den AFM-Federbalken wirken und somit ebenfalls zum Messsignal beitragen. Lushta et al. zeigten, dass insbesondere die Auswirkung elektrostatischer Kräfte keineswegs

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

vernachlässigbar ist.⁹⁵ So wurde von mehreren Gruppen auch auf Festelektrolyten, welche aufgrund des starren Anionengitters und der mangelnden Elektronenleitfähigkeit keine ambipolare Diffusion aufweisen, ein scheinbares ESM-Signal gemessen.^{95,101,102} Ein weiteres Problem der ESM besteht im signifikanten Einfluss der lokalen mechanischen Probeneigenschaften auf das erhaltene Messsignal.^{103,104}

Zur Überwindung dieser Probleme existieren verschiedene Ansätze. Zunächst können anhand einfacher Methoden der Spannungsspektroskopie Rückschlüsse über den Einfluss elektrostatischer Kräfte auf das ESM-Signal gewonnen werden. Der Hintergrund hierfür ist, dass unterschiedliche Signalbeiträge verschiedene Abhängigkeiten von der anregenden ac- und dc-Spannung aufweisen. Dies wird im Folgenden an den Beispielen der Elektrostatik sowie der Vegard-Verformung gezeigt.

Für die elektrostatische Kraft gilt:

$$F_{\text{ES}} = 0.5 \cdot \frac{dC}{dz} \cdot \left[\begin{array}{l} (U_{\text{dc}} - U_{\text{surf}})^2 + 0.5 U_{\text{ac}}^2 + \\ 2(U_{\text{dc}} - U_{\text{surf}})U_{\text{ac}} \cdot \cos(2\pi f t) + \\ 0.5 \cdot U_{\text{ac}}^2 \cdot \cos(4\pi f t) \end{array} \right] \quad (20)$$

Hier sind F_{ES} die auf den Federbalken wirkende elektrostatische Kraft, dC/dz der Kapazitätsgradient, f die Anregungsfrequenz und t die Zeit. U_{dc} , U_{ac} und U_{surf} beschreiben Gleichspannung, Wechselspannung und Oberflächenpotential.

Nach Gleichung (20) zeigt F_{ES} unterschiedliche Abhängigkeiten von der angelegten Spannung bei der Messung in verschiedenen Harmonischen. Der Begriff Harmonische gibt das Verhältnis zwischen Messfrequenz und anregender Frequenz an, wobei die erstere zum Zweck der Signalverstärkung der Kontaktresonanzfrequenz entspricht. Ist beispielsweise von der 2. Harmonischen die Rede, so wird die Frequenz der anregenden ac-Spannung bei der halben Kontaktresonanzfrequenz gewählt. Eine graphische Darstellung des elektrostatischen Kraftbeitrages für ESM-Messungen in den ersten beiden Harmonischen findet sich in Abbildung 10. In der ersten Harmonischen besteht eine lineare Abhängigkeit von dc- und ac-Spannung. In der zweiten Harmonischen besteht dagegen keine Abhängigkeit von der dc-Spannung und eine quadratische Abhängigkeit von der ac-Spannung. Bei höheren Harmonischen wird nach Gleichung (20) kein Beitrag elektrostatischer Kräfte erwartet.

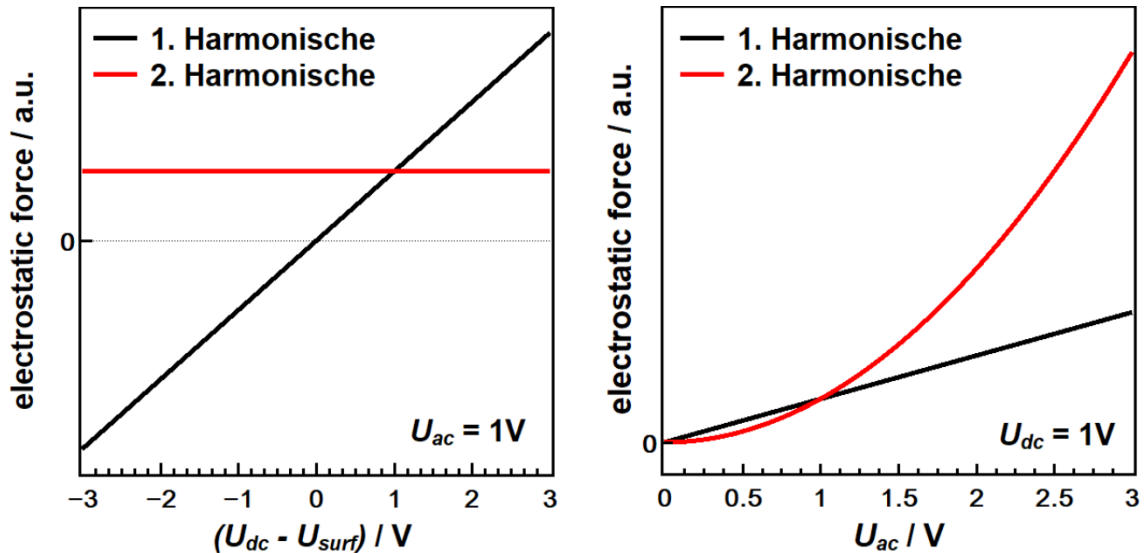


Abbildung 10: Elektrostatische Kraft in den ersten beiden Harmonischen während einer ESM Messung in Abhängigkeit der applizierten Gleichspannung U_{dc} und Wechselspannung U_{ac} . In der ersten Harmonischen besteht eine lineare Abhängigkeit von U_{dc} und U_{ac} . In der zweiten Harmonischen besteht keine Abhängigkeit von U_{dc} und eine quadratische Abhängigkeit von U_{ac} .

Im Falle von Vegard-Verformung wird dagegen ein deutlich komplexeres Verhalten erwartet. Bei erneuter Betrachtung von Gleichung (19) – welche die Vegard-Verformung beschreibt – fällt auf, dass hier ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentrationsänderung und angelegter Spannung angenommen wurde. Im Vergleich mit der Nernst-Gleichung (siehe Gleichung (5), Kapitel 2.4) wird deutlich, dass dies eine Näherung darstellt, welche aus der Linearisierung der Exponentialfunktion stammt. Bei stärkeren Konzentrationsauslenkungen stellt die Linearisierung jedoch keine gute Näherung mehr dar und die tatsächliche Spannungsabhängigkeit zeigt sich als stark nichtlinear. Darüber hinaus weist auch der Vegard-Koeffizient β bei typischen Materialien eine komplexe Abhängigkeit von der Stöchiometrie auf.⁹³ Im Falle von Vegard-Verformung als dominierender Anregungsart ist somit in spannungsspektroskopischen ESM-Messungen ein stark nichtlineares Verhalten mit signifikanten Beiträgen zu höheren Harmonischen zu erwarten.

Neben dieser einfach durchführbaren Abschätzung des dominierenden ESM-Signalbeitrages ist eine weiterentwickelte spektroskopische Methode zur vollständigen Eliminierung von Elektrostatik aus der nah verwandten Piezoantwort-Kraftmikroskopie (engl.: *piezoresponse force microscopy*, PFM) bekannt: Die sogenannte Kontakt-Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie (engl.: *contact Kelvin Probe Force Microscopy*, cKPFM) erlaubt die quantitative Messung und Separation elektrostatischer Kräfte, indem in direkter Kombination mit PFM-Messungen

kontinuierlich das Oberflächenpotential geprüft wird.^{105–107} Eine technische Lösung zur separierten Messung des elektromechanischen Signals unter Verwendung eines Laser-Doppler-Vibrometers wurde kürzlich von Collins et al. vorgestellt.^{108,109} Mithilfe dieses Systems konnte gezeigt werden, dass Hysteresekurven auf ionenleitenden Gläsern, die bei der ESM-Spannungsspektroskopie beobachtet werden und welche häufig fälschlicherweise als Vegard-Verformung interpretiert wurden, tatsächlich ausschließlich auf elektrostatische Kräfte zurückzuführen sind.¹⁰⁸ Zum aktuellen Stand sind jedoch keine Untersuchungen unter Verwendung einer dieser beiden fortgeschrittenen Methoden auf MIEC-Elektrodenmaterialien bekannt.

Abseits von experimentellen Ansätzen wurden darüber hinaus verschiedene theoretische Modelle entwickelt,^{95,103,104,110,111} welche nachträglich Rückschlüsse auf die für die Signalentstehung dominierenden Kräfte zulassen. Hierfür ist entscheidend, dass die lokalen mechanischen Probeneigenschaften sowohl die Kontaktresonanzfrequenz als auch die Schwingungsamplitude beeinflussen. Dies resultiert in unterschiedlichen Korrelationen zwischen den beiden genannten Größen in Abhängigkeit der anregenden Kraft. Darauf aufbauend kann zwischen lokal und nicht-lokal wirkender Elektrostatik sowie elektromechanischer Verformung differenziert werden. Darüber hinaus kann auf diese Weise der bereits angesprochene ungewollte Einfluss mechanischer Probeneigenschaften auf die ESM-Amplitude nachträglich kompensiert werden. Die Anwendbarkeit dieser Modelle auf reale Systeme hängt jedoch maßgeblich davon ab, wie genau die relevanten Parameter des Messsystems bekannt sind.^{95,104}

Neben den bereits vorgestellten Herausforderungen besteht eine weitere grundlegende Problematik der ESM, welche bisher noch nicht angesprochen wurde: Da, um ausreichende Verstärkungsfaktoren zu erhalten, die Anregungsfrequenz typischerweise bei der Kontaktresonanz gewählt wird (in der Regel im Bereich zwischen 200 bis 600 kHz), sind die für die dynamischen Transportprozesse zur Verfügung stehenden Zeitskalen sehr klein. Dies führt zu geringen Diffusionslängen und somit auch zu niedrigen Vegard-Verformungen (vgl. Gleichung 19). Eine naheliegende Lösung bestünde in der Verwendung deutlich niedrigerer Anregungsfrequenzen. Entsprechende Tieffrequenz-ESM-Messungen wurden von Alikin et al. an LiMn_2O_4 durchgeführt.¹¹² Mit der mangelnden Resonanzverstärkung geht allerdings eine deutliche Verschlechterung des Signal-zu-Rauschen Verhältnisses einher.

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

Alle drei im direkten Anschluss vorgestellten Publikationen greifen die bestehenden Problematiken der in Kapitel 2.6.1 und 2.6.2 vorgestellten Methoden auf und zeigen Lösungswege durch die gezielte Weiter- und Neuentwicklung analytischer Methoden auf.

3 Kumulativer Teil

Der folgende kumulative Teil der Dissertation stellt eine Zusammenfassung der Veröffentlichungen dar, welche Teil dieser Dissertation sind. Die gezeigten Abbildungen entsprechen den Abbildungen in den Originalpublikationen. Die Originalpublikationen in voller Länge und in englischer Sprache sind im Anhang zu finden.

3.1 Spannungs- und frequenzbasierte Trennung von elektromechanischen und elektrostatischen Kräften auf der Nanoskala in der Kontaktresonanz-Kraftmikroskopie: Implikationen für die Analyse von Batteriematerialien

ACS Appl. Nano Mater. **3**, 7397-7405 (2019)

Voltage- and Frequency-Based Separation of Nanoscale Electromechanical and Electrostatic Forces in Contact Resonance Force Microscopy: Implications for the Analysis of Battery Materials

S. Badur, D. Renz, T. Göddenhenrich, D. Ebeling, B. Roling, A. Schirmeisen

Bei der Entwicklung der elektrochemischen Verformungsmikroskopie (*engl.: electrochemical strain microscopy*, ESM) wurde zunächst angenommen, der Signalbeitrag elektrostatischer Kräfte zur gemessenen Federbalkenschwingung sei vernachlässigbar, solange die Messungen ohne zusätzliche dc-Spannung erfolgten.²⁹ Dagegen hat sich im Rahmen verschiedener neuerer Publikationen herausgestellt, dass Signalbeiträge durch Elektrostatik und Kontaktmechanik nicht nur die quantitative Auswertung von ESM behindern, sondern sogar schnell zu einer qualitativ fehlerhaften Interpretation der Messdaten führen können (vgl. Kapitel 2.6.2). In der vorliegenden Publikation wird eine neue Methode zur Trennung elektromechanischer und elektrostatischer Signalbeiträge entwickelt und vorgestellt. Die Methode kombiniert ESM-Messungen unter Verwendung der *band-excitation* (BE) - Methode zur Resonanzverfolgung mit einer zusätzlichen amplitudenmodulierten, hochfrequenten Wechselspannung. Es wurden experimentelle Messungen an zwei verschiedenen Materialien durchgeführt. Zum einen kam eine lithiumionenleitende Glaskeramik (LICGC) der Firma OHARA Corporation zum Einsatz. Dieses Material weist eine hohe ionische Leitfähigkeit von 10^{-4} S/cm und gleichzeitig eine

vernachlässigbare elektronische Leitfähigkeit auf. Zusätzlich beinhaltet das Material vereinzelt elektronisch isolierende, piezoelektrische AlPO_4 -Domänen auf. Weiterhin wurde das elektronisch/ionisch gemischtleitende Material (*engl.: mixed ionic-electronic conductor*, MIEC) $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ untersucht. Bei diesem Material handelt es sich um einen Vertreter der Familie der Chevrel-Phasen. Diese fallen im Allgemeinen durch ihre außergewöhnliche Interkalationschemie auf und werden beispielsweise als Kandidaten für Elektrodenmaterialien in Magnesium-Batterien diskutiert (vgl. Kapitel 2.2.3). $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ wurde als Testprobe für diese Arbeit gezielt ausgewählt, da es einen ungewöhnlich hohen Kupfer-Diffusionskoeffizienten im Bereich von $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei Raumtemperatur aufweist (entsprechende Messungen finden sich in den unterstützenden Informationen (*engl.: supporting information*, SI) der dritten Publikation dieser Arbeit). Dieser Wert ist fünf bis sechs Größenordnungen höher als der Lithium-Diffusionskoeffizient in dem häufig verwendeten LIB-Elektrodenmaterial LiCoO_2 ($D_{\text{Li}}^a \approx 10^{-11} - 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$).^{113–115} Aufgrund der nach Gleichung (19) (vgl. Kapitel 2.6.2) erwarteten $\sqrt{D^a}$ -Abhängigkeit der Vegard-Verformung stellt $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ einen idealen Kandidaten dar, um sehr starke Vegard-Verformungen und somit auch starke ESM-Signale zu erzeugen. Gleichzeitig erlaubt die Chevrel-Struktur eine große Stöchiometriebreite ohne irreversible Phasenumwandlungen zwischen Mo_6S_8 und $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$. Das Material kann in Reinform aus den Elementen synthetisiert und ohne Zugabe von Binder in eine stabile Form gepresst werden. Dies ermöglicht die problemlose Untersuchung in gängigen AFM-Aufbauten.

Abbildung 11 zeigt schematisch das Messprinzip der neu entwickelten Methode. Es werden an jedem Messpunkt durch die Kombination der in (a) dargestellten Kanäle insgesamt drei verschiedene Anregungssignale appliziert: Der als *LF* (*engl.: low frequency*) bezeichnete Kanal entspricht einem Durchlauf des typischerweise in BE-ESM erzeugten Frequenzbandes um die erste Kontaktresonanzfrequenz herum. Das Anregungsfrequenzband ist in (c) dargestellt. Zu diesem Signal wird, symmetrisch um das Kontaktpotential, einmal eine positive und einmal eine negative dc-Spannung addiert, um die Kanäle LF^+ und LF^- zu erhalten. Das dritte Anregungssignal (d) entspricht einem amplitudenmodulierten Hochfrequenzsignal (*HF*) von 10 MHz. Die resultierenden Messsignale für die verschiedenen Anregungssignale sind exemplarisch in (b) gezeigt. Dargestellt sind die Resonanzkurven mit zugehörigen Resonanzamplituden für die *LF*-Anregung mit addierter positiver bzw. negativer DC-Spannung (A_{LF}^+ bzw. A_{LF}^-) sowie für die amplitudenmodulierte Hochfrequenzanregung (A_{HF}). Daraus werden die beiden Differenzkanäle $a_v = A_{\text{LF}}^- - A_{\text{LF}}^+$ und $a_f = (0.5(A_{\text{LF}}^- + A_{\text{LF}}^+) - A_{\text{HF}})$ berechnet, welche die Spannungs- und Frequenzabhängigkeit des erhaltenen Messsignals quantifizieren.

3 Kumulativer Teil

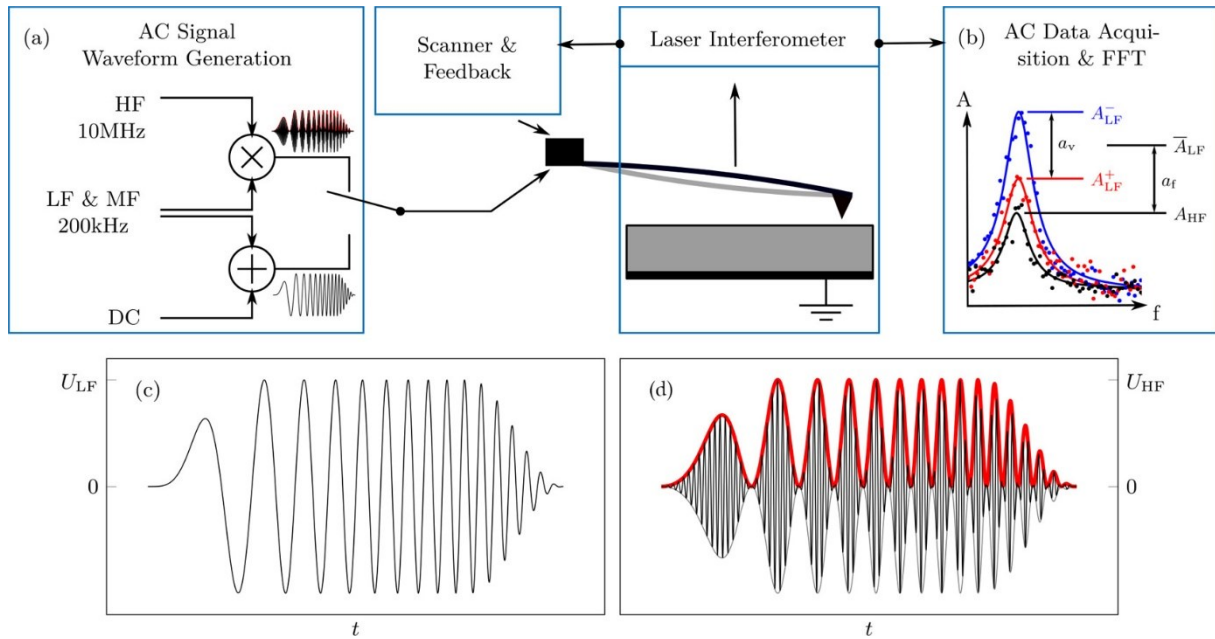


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Funktionsweise der weiterentwickelten ESM-Methode zur Separation elektrostatischer und elektromechanischer Kräfte. (a) Signalerzeugung und experimenteller Aufbau. (b) Darstellung der Messsignale und daraus erhaltener Differenzkanäle. *HF* (engl.: *high frequency*) bezeichnet den Hochfrequenzkanal (10 MHz) und *LF* (engl.: *low frequency*) bezeichnet den Kanal bei typischen ESM-Frequenzen (im Bereich von 10^8 Hz). (c) *LF*-Bandanregung und (d) Amplitudenmodulierte *HF*-Bandanregung. Detaillierte Erläuterungen sind dem Fließtext zu entnehmen.

Diese Abhängigkeiten sind für die unterschiedlichen – potenziell zur Signalentstehung beitragenden – Anregungsarten (Vegard-Verformung, Piezo-Verformung und Elektrostatik) grundlegend verschieden (siehe Tabelle 1). Im Folgenden soll dies in qualitativer Form erläutert werden. Für eine exakte mathematische Herleitung wird an dieser Stelle auf die Originalpublikation verwiesen.

Handelt es sich bei der anregenden Kraft ausschließlich um Elektrostatik [Tabelle 1 (a)], so wird keinerlei Frequenzabhängigkeit erwartet: Die elektrostatische Antwort a_{elstat} unterscheidet sich somit nicht zwischen *LF*- und *HF*-Anregung. Da die für LF^+ und LF^- verwendeten dc-Spannungen symmetrisch um das Kontaktpotential gewählt werden, zeigen die entsprechenden Amplituden der Federbalkenschwingung (A_{LF}^+ und A_{LF}^-) in beiden Fällen ebenfalls einen identischen Wert. Für die weiteren Erläuterungen sollte jedoch beachtet werden, dass sich die zugehörigen Phasen der Elektrostatik-induzierten Federbalkenschwingung für die positive bzw. negative dc-Spannung um 180° unterscheiden. Die Differenzkanäle a_v und a_f kompensieren beide vollständig das elektrostatische Signal und ergeben somit im Fall (a) einen Wert von null.

Tabelle 1: Übersicht über die Beiträge von Elektrostatik (a), piezoelektrischer (b) und elektrochemischer Probenverformung auf die verschiedenen Mess- und Differenzkanäle.

	(a) F_{elstat}	(b) PFM	(c) ESM
A_{LF}^{\pm}	a_{elstat}	$a_{\text{elstat}} \pm a_{\text{PFM}}^{\text{LF}}$	$a_{\text{elstat}} \pm a_{\text{ESM}}^{\pm}$
A_{HF}	a_{elstat}	$a_{\text{elstat}} + a_{\text{PFM}}^{\text{HF}}$	a_{elstat}
a_v	0	$-2a_{\text{PFM}}^{\text{LF}}$	$-a_{\text{ESM}}^{-} - a_{\text{ESM}}^{+}$
a_f	0	$-a_{\text{PFM}}^{\text{HF}}$	$(-a_{\text{ESM}}^{-} + a_{\text{ESM}}^{+})/2$

Wird dagegen eine piezoelektrisch aktive Probe untersucht, so muss zusätzlich der Beitrag der elektromechanischen Anregung a_{PFM} berücksichtigt werden [Tabelle 1 (b)]. Solange die angelegte dc-Spannung unterhalb der Koerzitivspannung liegt, es also zu keiner Umpolung der Domänen kommt, ist a_{PFM} unabhängig von der dc-Spannung. Demnach wird das gesamte Signal A_{LF}^{\pm} je nach Phase von a_{elstat} durch die zusätzliche Piezoanregung entweder verstärkt oder verringert. In A_{HF} kommt es dagegen stets zu einer additiven Wirkung von elektrostatischer und elektromechanischer Anregung. Die hochfrequente Piezoantwort $a_{\text{PFM}}^{\text{HF}}$ kann je nach individueller Frequenzabhängigkeit des untersuchten Piezomaterials kleiner als die niederfrequente Piezoantwort $a_{\text{PFM}}^{\text{LF}}$ ausfallen. Daraus resultierend geben die Differenzkanäle a_v und a_f Auskunft über die reinen elektromechanischen Piezoauslenkungen in den beiden Frequenzbereichen.

Für ESM-Messungen von Vegard-Verformung [Tabelle 1 (c)] wird eine $1/\sqrt{\omega}$ - Frequenzabhängigkeit erwartet [vgl. Gleichung (19)]. Demnach ist die elektromechanische Antwort a_{ESM} bei HF-Anregung klein gegenüber der LF-Antwort. Der Kanal A_{HF} beinhaltet somit in erster Näherung ausschließlich a_{elstat} , wohingegen die LF-Antwort sowohl elektrostatische als auch elektromechanische Signalbeiträge erfährt. Die Differenzkanäle a_v und a_f kompensieren vollständig die Elektrostatik und geben ein Maß für die Spannungs- bzw. Frequenzabhängigkeit der induzierten Vegard-Amplitude.

Zur experimentellen Überprüfung wurden Messungen an den beiden bereits angesprochenen Proben durchgeführt. Auf der LICGC-Probe konnte nach effektiver Kompensation elektrostatischer Einflüsse eine eindeutige Differenzierung zwischen der ionenleitenden und der piezoelektrischen Phase erfolgen. Darüber hinaus wurde der Piezokoeffizient der AlPO_4 -Phase quantifiziert: Im niederfrequenten Fall wurde, in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten,¹¹⁶ ein Piezokoeffizient von 4pm/V ermittelt. Im hochfrequenten Fall wurde keine Piezo-Auslenkung gemessen, was auf eine starke Frequenzabhängigkeit hindeutet.

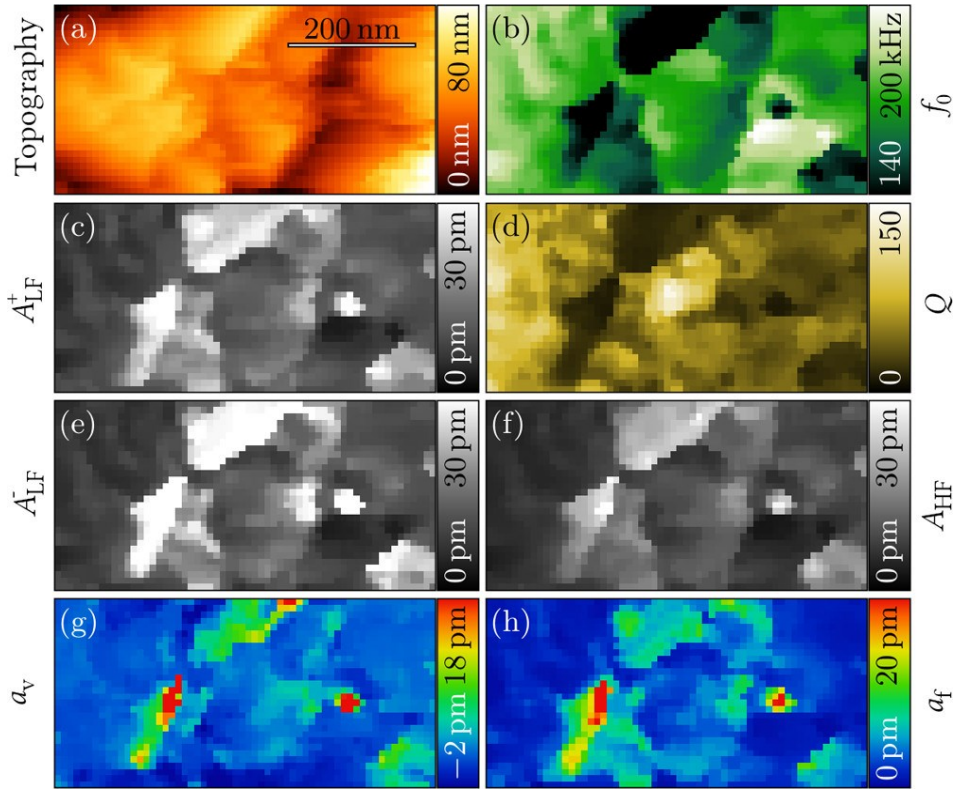


Abbildung 12: Exemplarische modifizierte ESM-Messung zur Separation elektrostatischer und elektromechanischer Signalbeiträge auf $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$. Die dargestellten Kanäle zeigen die Topographie (a), die Resonanzfrequenz f_0 (b), den Verstärkungsfaktor Q (d), sowie die in Tabelle 1 aufgeführten Mess- und Differenzkanäle. Die Kanäle a_v und a_f zeigen die Vegard-Verformung auf dem MIEC-Material an.

Im Falle des hochdiffusiven MIECs $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ wird ein signifikanter Signalbeitrag durch Vegard-Verformung und damit Signale in a_f und a_v erwartet (vgl. Tabelle 1). Diese Erwartung konnte anhand experimenteller Daten bestätigt werden. So zeigen sich in dem in Abbildung 12 gezeigten exemplarischen Messbereich verschiedene Positionen, auf denen sowohl a_f als auch a_v hohe Werte annehmen. Diese Positionen mit starker Vegard-Verformung wären anhand nicht-kompensierter ESM-Daten [(c) und (e) in Abbildung 12] nicht identifizierbar, da das Signal stark von Elektrostatik überlagert ist.

Zur Quantifizierung der elektromechanischen Antwort wurden numerische Simulationen auf Basis der Euler-Bernoulli Gleichung durchgeführt.^{32,110} Es wurden, abhängig von der dc-Spannung, unterschiedliche Auslenkungen zwischen -15 pm (-2 V dc) bzw. +5 pm (+2 V dc) bei einer anregenden ac-Amplitude von 1.5 V erhalten. Darüber hinaus zeigt sich, dass das elektrostatische Signal (a_{HF}) in einigen Bereichen bis zu dreimal größer als das reine elektromechanische Signal (a_f) ist. Dies demonstriert deutlich, dass die Quantifizierung der

Vegard-Verformung selbst auf hochdiffusiven Elektrodenmaterialien mit starker elektromechanischer Antwort nur nach effektiver Kompensation elektrostatischer Kräfte möglich ist. Nähere Untersuchungen dazu, sowie die sich daraus ergebenden Implikationen für ESM-Messungen auf typischen LIB-Elektrodenmaterialien, werden intensiv im Rahmen der dritten Publikation (Kapitel 3.3) dieser Arbeit diskutiert.

Erklärung des Eigenanteils

Die Konzeption dieses Projektes wurde gemeinsam von Herrn Badur, Dr. Göddenhenrich, Prof. Dr. Schirmeisen, Prof. Dr. Roling und mir erstellt. Von meiner Seite wurden im weiteren Verlauf des Projektes maßgeblich die Probenauswahl und -präparation sowie inhaltliche Beiträge zur Dateninterpretation eingebracht. Der erstgenannte Punkt inkludiert die gezielte Auswahl, die Synthese sowie die röntgenographische Charakterisierung des untersuchten MIEC-Modellmaterials $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$. Entsprechende Abschnitte des Manuskripts wurden von mir verfasst. Die Modifikation des AFM-Aufbaus sowie die zugehörigen AFM-basierten Messungen wurden hauptsächlich von Herrn Badur aus der Gruppe von Prof. Dr. Schirmeisen durchgeführt. Die zugehörigen Teile des Manuskripts wurden größtenteils von Herrn Badur verfasst und von Dr. Göddenhenrich, Dr. Ebeling, Prof. Dr. Schirmeisen, Prof. Dr. Roling und mir überarbeitet. In diesem Rahmen wurden von Prof. Dr. Roling und mir maßgebliche Inhalte zur Interpretation der Messergebnisse aus elektrochemischer Sicht eingebracht. Dabei stand insbesondere die Beschreibung der durch ambipolare Diffusion ausgelösten Vegard-Verformung in MIECs im Fokus. Die Korrespondenz mit der Fachzeitschrift wurde hauptsächlich von Herrn Badur geführt.

3.2 Bestimmung von Lithium-Diffusionskoeffizienten in einzelnen Batterie-Aktivmaterialpartikeln durch eine AFM-basierte Diffusions-Depolarisations-Technik unter Ausnutzung des stationären Zustandes

J. Phys. Chem. C **125**, 2230-2239 (2021)

Determination of Lithium Diffusion Coefficients in Single Battery Active Material Particles by Using an AFM-based Steady State Diffusion Depolarization Technique

D. Renz, M. Cronau, B. Roling

In dieser Veröffentlichung wurde eine neue AFM-basierte Methode zur lateral hochaufgelösten Bestimmung des ambipolaren Diffusionskoeffizienten in elektronisch/ionischen Gemischtleitern (*engl.: mixed ionic-electronic conductor*, MIEC) entwickelt. Die Signifikanz dieses Parameters für die Performanz von Batteriesystemen, wie beispielsweise der Lithiumionenbatterie (LIB), wurde bereits in den Kapiteln 2.3 und 2.5 angesprochen. Konventionelle Techniken zur Bestimmung des ambipolaren Diffusionskoeffizienten – darunter insbesondere galvanostatische und potentiostatische Titrationstechnik sowie elektrochemische Impedanzspektroskopie – liefern zwar verlässliche Daten für Dünnschichten, jedoch nicht für komplexe Komposite, wie sie in Batterieelektroden eingesetzt werden (vgl. Kapitel 2.5). Darüber hinaus zeigen eine Reihe jüngerer Untersuchungen die große Bedeutung der Nanostruktur eines Materials für dessen Funktionalität auf. Die umfassende Untersuchung der Korrelation zwischen Struktur und elektrochemischen Eigenschaften mit nanoskaliger Auflösung stellt deshalb ein wichtiges Ziel auf dem Weg zu effizienteren Batteriesystemen dar.^{48,97,117}

Die hier vorgestellte, neuartige Methode basiert auf der Erzeugung eines lokalen stationären Lithium-Konzentrationsprofils durch Polarisation und der anschließenden Messung der Oberflächenpotentialrelaxation mittels Kelvin-Sonden-Mikroskopie (*engl.: kelvin probe force microscopy*, KPFM) zur zeitlichen Verfolgung der Depolarisation. Die Methode umgeht vollständig die Problematiken des ungewollten Einflusses von Elektrostatik und Kontaktmechanik, welche bei der elektrochemischen Verformungsmikroskopie in der Vergangenheit häufig zu Fehlinterpretationen führten (vgl. Kapitel 2.6.2). Darüber hinaus ist die neue Depolarisations-Methode auch für Materialien mit niedrigen Diffusionskoeffizienten

anwendbar, da die Zeitskala der Relaxation durch die Wahl der Größe der AFM-Spitze angepasst werden kann (bei Verwendung von AFM-Spitzen mit typischen Spitzenradien zwischen 10 und 300 nm ergibt sich ein möglicher Messbereich von etwa $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s} \leq D_{\text{Li}}^a \leq 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$). Die Interpretation der Messergebnisse wird durch 3D-Diffusions-Simulationen unterstützt. Es werden *proof-of-principle* Messungen zur Bestimmung des ambipolaren Diffusionskoeffizienten und der zugehörigen Aktivierungsenergie auf einem einzelnen LiCoO₂ Partikel vorgestellt und mit makroskopischen Literaturdaten verglichen.

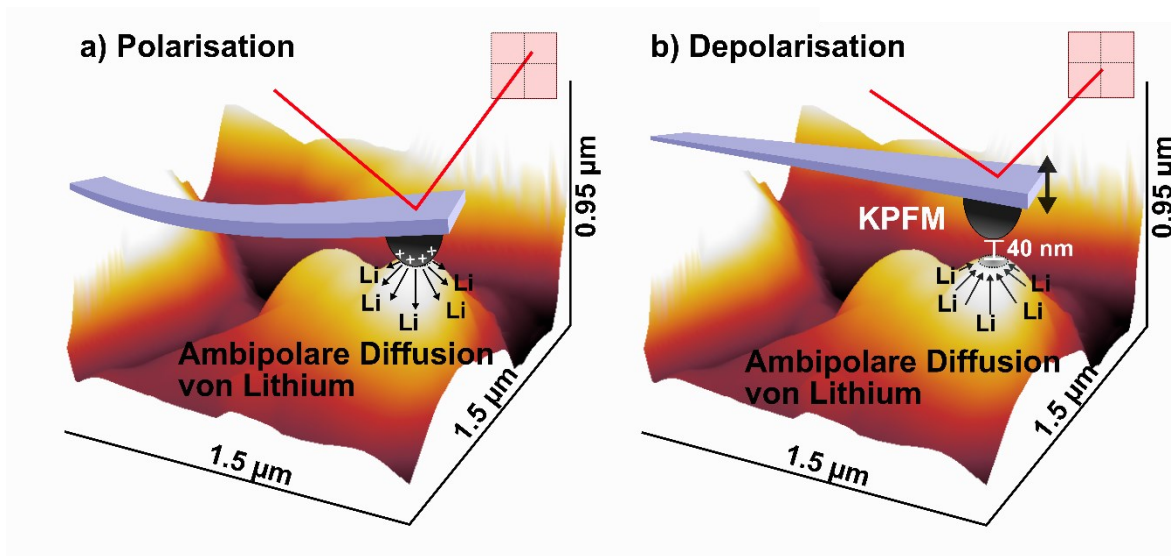


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Messprinzips. (a) Im Kontaktmodus wird eine Spannung zwischen elektronisch leitfähiger Spitze und MIEC-Probe angelegt. Hierdurch kommt es zur Ausbildung eines stationären Konzentrationsprofils von Lithium (*on-state*). (b) Nach dem Abschalten der externen Spannung (*off-state*) relaxiert das Konzentrationsprofil vom zuvor eingestellten stationären Zustand zum Gleichgewichtszustand. Dies wird durch die Relaxation des Oberflächenpotentials begleitet, welche im Nicht-Kontakt-Modus mittels Kelvin-Sonden-Mikroskopie (KPFM) verfolgt wird.

Der grundsätzliche Ablauf der Messung ist schematisch in Abbildung 13 dargestellt. Zunächst wird im *on-state* durch das Anlegen einer geringen Spannung zwischen elektronisch leitfähiger Spitze und MIEC-Material im Kontakt-Modus ein Konzentrationsprofil im Probenvolumen direkt unterhalb der Spitze induziert. Der zugrundeliegende Transportmechanismus ist ambipolare Diffusion (vgl. Kapitel 2.5). Im Falle des Li^+/e^- - gemischtleitenden Material LiCoO₂ handelt es sich demnach netto um den Transport von Lithium. Nach dem Erreichen des stationären Zustandes wird die externe Spannung ausgeschaltet (*off-state*), um die Oberflächenrelaxation während der Depolarisation im Nicht-Kontakt-Modus zu messen.

Entscheidend für die praktische Anwendbarkeit der Methode ist, dass die maximale Diffusionslänge bei Verwendung von Nano-Elektroden (AFM-Spitze) im Bereich des Spitze/Proben-Kontaktradius liegt (vgl. auch Kapitel 2.6.1). Dies bedeutet, dass der lokale stationäre Zustand während des Polarisierungsschritts schnell und unabhängig von der Probendicke erreicht wird. Anhand von dreidimensionalen Diffusions-Simulationen konnte die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustandes quantifiziert werden als $t_{on} \approx 2r_{tip}^2/D_{Li}^a$ (vgl. Abbildung 14). Hier ist r_{tip} der Kontaktradius zwischen Spitze und Probe.

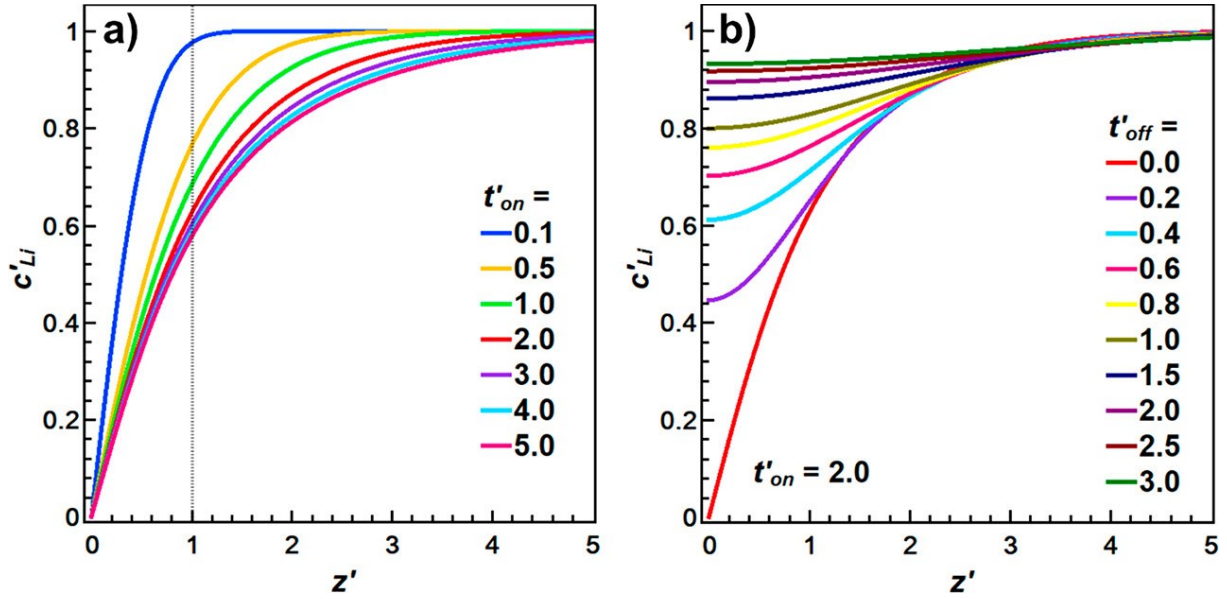


Abbildung 14: Simulierte Konzentrationsprofile während *on-state* (a) und *off-state* (b). Die dargestellten dimensionslosen Größen sind definiert als $t' = D_{Li}^a t r_{tip}^{-2}$, $c'_{Li} = (c_{Li} - c_{Li}^{on}) / (c_{Li}^{bulk} - c_{Li}^{on})$ und $z' = z/r_{tip}$. Dabei ist D_{Li} der ambipolare Diffusionskoeffizient von Lithium, r_{tip} der Kontaktradius zwischen Spitze und Probe, c_{Li}^{on} die im *on-state* an der Elektrode eingestellte Li-Konzentration, c_{Li}^{bulk} die *bulk*-Konzentration und z die Distanz zur Probenoberfläche in orthogonaler Richtung. Es ist zu beachten, dass die Absolutkonzentrationen im Experiment stets nur schwach von c_{Li}^{bulk} abweichen.

Für die weiteren Erklärungen werden die in Abbildung 14 eingeführten normierten Größen verwendet. Die jeweiligen Definitionen können der Abbildungsbeschriftung entnommen werden. Während des *on-state* (a) kommt es zur schnellen Ausbildung des Konzentrationsprofils. Bei Polarisationszeiten $t'_{on} > 2$ findet in direkter Elektrodennähe ($z' \leq 1$ bzw. $z < r_{tip}$) nahezu keine weitere Änderung des Konzentrationsprofils statt. Dies zeigt, dass der lokale stationäre Zustand erreicht wurde. Während des *off-state* (b) wird die Relaxation

zurück in den Gleichgewichtszustand, ausgehend vom zuvor eingestellten stationären Zustand, beobachtet.

Die Konzentrationsänderungen an der Probenoberfläche führen zu einer messbaren Variation des Oberflächenpotentials. In der Veröffentlichung wurde der Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen explizit hergeleitet. An dieser Stelle soll lediglich das Ergebnis gezeigt und für die detaillierte Beschreibung auf die Original-Publikation verwiesen werden. Abbildung 15 zeigt den theoretisch erwarteten Potentialverlauf für die in Abbildung 14 gezeigte, simulierte *off-state* Konzentrationsrelaxation.

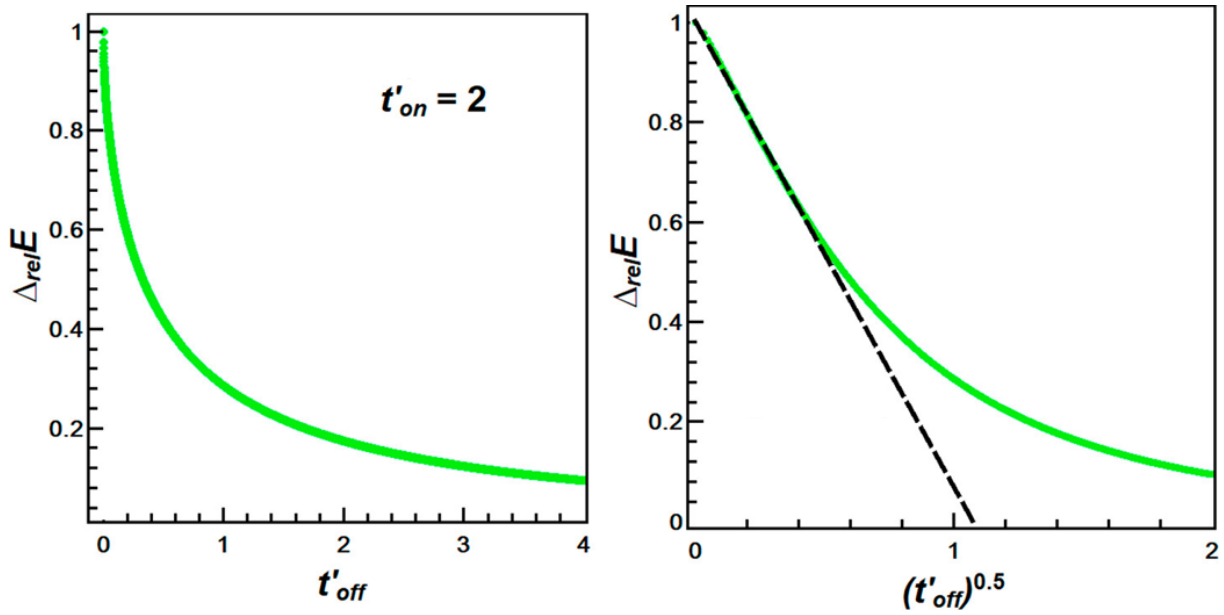


Abbildung 15: Potentialrelaxation während des *off-state*, zugehörig zu der simulierten Konzentrationsrelaxation aus Abbildung 14b. Die relative Potentialänderung ist definiert als $\Delta_{rel}E(t_{off}) = (E_{eff}(t_{off}) - E_{eq}) / (E_{eff}(0) - E_{eq})$. Hier sind E_{eff} und E_{eq} die für Kelvin-Sonden-Mikroskopie Messungen erwarteten Oberflächenpotentiale zu einem bestimmten Zeitpunkt der Messung bzw. im Gleichgewichtszustand. Auf der rechten Seite der Abbildung ist zu erkennen, dass für kurze Relaxationszeiten ein linearer Zusammenhang zwischen $\Delta_{rel}E$ und $t'^{0.5}_{off}$ zu beobachten ist.

Mithilfe der 3D-Simulation konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Steigung $d\Delta_{rel}E/d(t_{off})^{0.5}$ im Bereich kurzer Relaxationszeiten und dem Li-Diffusionskoeffizienten ermittelt werden. Unter Berücksichtigung der Geometrie der im Experiment verwendeten Spitze ergibt sich:

$$D_{Li}^a = \left(\frac{d\Delta_{rel}E}{d(t_{off})^{0.5}} \frac{r_{tip}}{-0.9} \right)^2 \quad (21)$$

Darüber hinaus zeigte sich anhand der Simulationsdaten, dass dieser Zusammenhang auch in Fällen gilt, in denen der Spitze-Probe Kontakt im *on-state* teilweise elektrisch isolierende Bereiche beinhaltet. Derartige Limitierungen des elektrischen Kontaktes stellen eine große Herausforderung für andere c-AFM basierte Messmethoden dar.^{118,119} Damit erweist sich die hier entwickelte Methode als außergewöhnlich robust. Eine genaue Kenntnis des mechanischen Spitzenradius ist jedoch elementar für die korrekte Dateninterpretation, weshalb dieser mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmt wurde (vgl. SI der Publikation).

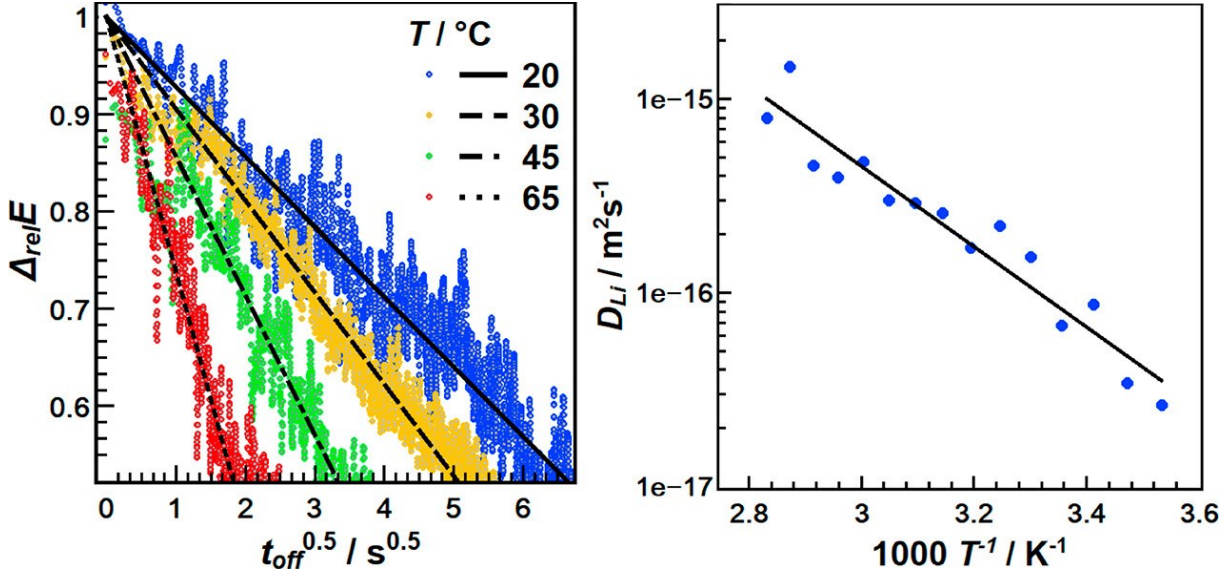


Abbildung 16: Links: Relative Potentialänderung, gemessen bei unterschiedlichen Temperaturen. Rechts: Nach Gleichung (21) bestimmter Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit der Temperatur, aufgetragen als Arrhenius-Auftragung.

Abbildung 16 zeigt auf der linken Seite eine exemplarische Auswahl experimenteller Messungen auf $LiCoO_2$ bei verschiedenen Temperaturen. Es ist klar erkennbar, dass in sehr guter Übereinstimmung mit den simulationsgestützten Erwartungen ein $1/\sqrt{t}$ Potentialabfall im Bereich niedriger Relaxationszeiten auftritt. Der Lithium-Diffusionskoeffizient wurde nach Gleichung (21) anhand der Steigung der $1/\sqrt{t}$ Anpassung für verschiedene Temperaturen bestimmt und auf der rechten Seite der Abbildung als Arrhenius-Auftragung dargestellt. Zum besseren Vergleich mit makroskopischen Daten wurde dabei jeweils über vier verschiedene Messpunkte auf einem Partikel gemittelt. Der so erhaltene Li-Diffusionskoeffizient beträgt $8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei $25^\circ C$. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit makroskopischen Werten, welche mittels PITT/GITT an Li_1CoO_2 -Dünnschichten von verschiedenen Gruppen in einem Bereich zwischen $8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ermittelt wurden.^{113–115} Anhand der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wurde eine Aktivierungsenergie von $(0.41 \pm 0.03) \text{ eV}$ erhalten. Dieser Wert liegt etwas höher als publizierte theoretische Werte für

die Li^+ -Selbstdiffusionsbarriere¹²⁰ und als die Li^+ -Selbstdiffusions-Aktivierungsenergie aus PFG-NMR-Daten¹²¹ (beides ≈ 0.3 eV). Hierbei ist wichtig zu beachten, dass es sich bei ambipolarer Diffusion und Selbstdiffusion grundsätzlich um unterschiedliche Transportgrößen handelt. (vgl. Kapitel 2.5). Der Unterschied in den Aktivierungsenergien resultiert im hier betrachteten Fall sehr wahrscheinlich aus einer Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Faktors.

In dieser Publikation konnte die grundsätzliche Funktion der neu entwickelten Methode validiert werden. Die Methode zeigt ein großes Potential für zukünftige Untersuchungen an Elektrodenmaterialien. Dies wird in Kapitel 6 näher ausgeführt.

Erklärung des Eigenanteils

Dieses Projekt wurde in gemeinsamer Arbeit von Prof. Dr. Roling und mir konzipiert. Die Entwicklung der neuen Messmethode, die Messungen selbst, deren Auswertung sowie die Programmierung und Ausführung der unterstützenden Simulationen wurden von mir in enger Abstimmung mit Prof. Dr. Roling durchgeführt. Die untersuchte LiCoO_2 -Kompositelektrode wurde von Herrn Cronau hergestellt und der zugehörige Experimentalteil des Manuskripts wurde von ihm beigetragen. Das restliche Manuskript wurde von mir verfasst und von Prof. Dr. Roling überarbeitet. Die Korrespondenz mit der Fachzeitschrift wurde von mir in enger Absprache mit Prof. Dr. Roling übernommen.

3.3 Charakterisierung der Vegard-Verformung, welche aus außergewöhnlich schneller chemischer Diffusion von Kupfer in $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ resultiert, mittels einer weiterentwickelten Methode der elektrochemischen Verformungsmikroskopie

Submitted to: *Scientific Reports*

Characterization of Vegard Strain related to Exceptionally Fast Cu-Chemical Diffusion in $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ by an Advanced Electrochemical Strain Microscopy Method

S. Badur, D. Renz, M. Cronau, T. Göddenhenrich, D. Dietzel, B. Roling, A. Schirmeisen

In dieser Veröffentlichung wurde die in Kapitel 3.1 vorgestellte Kompensationsmethode der elektrochemischen Verformungsmikroskopie (*engl.: electrochemical strain microscopy*, ESM) genutzt, um auf dem ionisch/elektronisch gemischtleitenden (*engl.: mixed ion/electron conducting*, MIEC) Modellmaterial $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ Untersuchungen zur Vegard-Verformung unter Ausschluss elektrostatischer Signalbeiträge durchzuführen. $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ weist einen außergewöhnlich hohen ambipolaren Diffusionskoeffizienten von Kupfer im Bereich von $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei Raumtemperatur auf, weshalb starke Vegard-Verformungen zu erwarten sind (vgl. Gleichung (19), Kapitel 2.6.2). Näheres dazu wurde bereits ausführlich in den Kapiteln 2.6.2 und 3.1 diskutiert. Die untersuchte Materialklasse ist darüber hinaus potenziell für die Anwendung in Magnesium-basierten Batterien interessant (vgl. Kapitel 2.2.3). Nach unserer Kenntnis enthält die hier vorgestellte Publikation das erste Beispiel für umfassende orts- und temperaturabhängige ESM-Messungen unter effektiver Eliminierung der Elektrostatik auf einem MIEC-Material. Zusätzlich wurden makroskopische Vergleichsmessungen mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (*engl.: electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) vorgenommen. Die kombinierten Ergebnisse implizieren, dass der Ladungstransferwiderstand eine signifikante Limitierung der Vegard-Verformung in ESM-Messungen darstellt.

Im Rahmen der ortsabhängigen Messungen konnten unterschiedliche Bereiche auf der Probenoberfläche identifiziert werden, in denen jeweils entweder elektrostatische oder elektromechanische Signalbeiträge dominieren. Abbildung 17 zeigt die Messkanäle \bar{A}_{LF}

(Überlagerung von Elektrostatik und Vegard-Verformung) und A_{HF} (reine Elektrostatik) sowie den Differenzkanal a_f (reine Vegard-Verformung) für einen exemplarischen Bereich der Probenoberfläche. Eine detailliertere Beschreibung der gezeigten Kanäle kann Kapitel 3.1 entnommen werden. Im Bereich (x) der Abbildung tritt ein starker Signalbeitrag der Elektrostatik auf, wohingegen keine signifikante Vegard-Verformung beobachtet wird. In Bereich (y) ist zu erkennen, dass ein weitgehend konstantes a_f -Signal (Vegard-Verformung) erhalten wird, obwohl die Topographie in diesem Bereich sehr uneben ist. Dies demonstriert, dass das Signal wie erwünscht nicht von topographischen Eigenschaften überlagert wird. Im Bereich (z) tritt eine starke Vegard-Verformung bei gleichzeitig schwacher Elektrostatik auf. Dies weist auf die Existenz lokaler Defekte hin, welche beispielsweise an Korngrenzen auftreten.

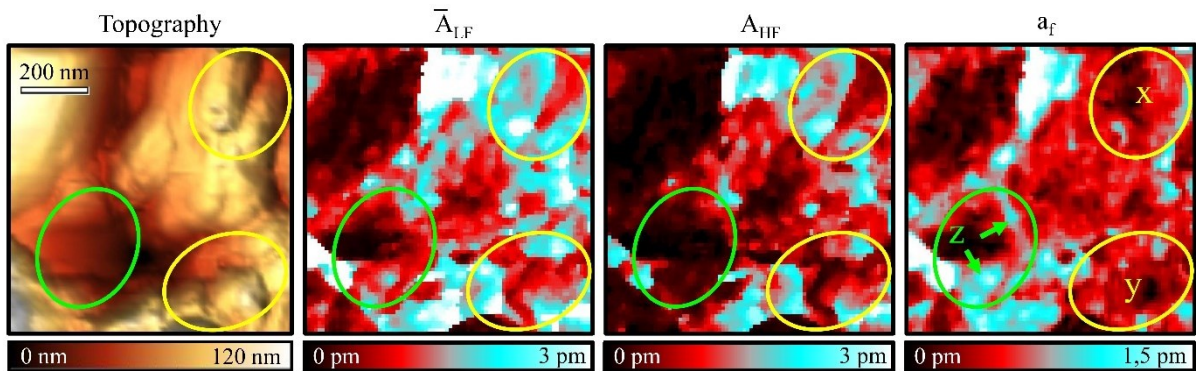


Abbildung 17: ESM-Untersuchung unter Einsatz der Kompensationsmethode (mit $U_{ac} = 1\text{ V}$, $U_{dc} = \pm 1\text{ V}$) auf $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ bei Raumtemperatur. Dargestellt sind die Kanäle \bar{A}_{LF} (Überlagerung von Elektrostatik und Vegard-Verformung), A_{HF} (reine Elektrostatik) und a_f (reine Vegard-Verformung).

Darüber hinaus wurde ein möglichst homogener Bereich der Probe ausgewählt, um temperaturabhängige Messungen im Bereich von 250 K bis 400 K durchzuführen. Das Ergebnis ist in Abbildung 18 dargestellt. In Abbildung 18b zeigt sich, dass A_{HF} – so wie für rein elektrostatische Effekte erwartet – keine Abhängigkeit von der Temperatur aufweist. Dagegen zeigt a_f ein thermisch aktiviertes Verhalten, wie dies für Vegard-Verformung zu erwarten ist.

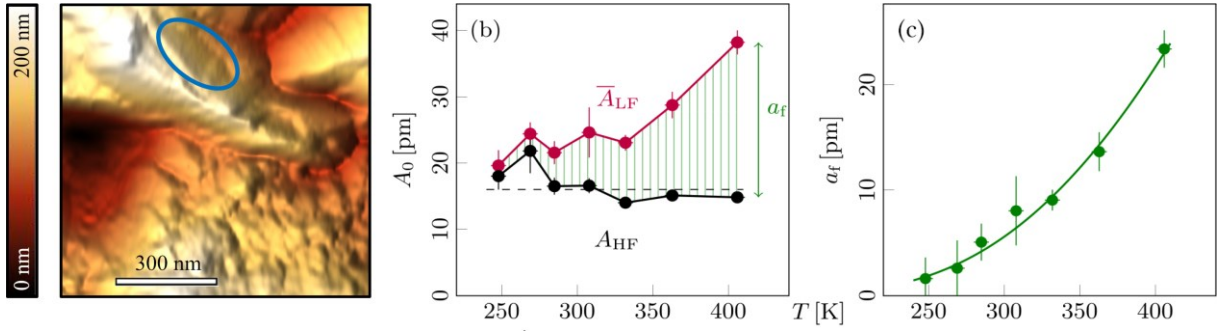


Abbildung 18: Temperaturabhängige ESM-Messungen ($U_{ac} = 2.5 \text{ V}$, $U_{dc} = \pm 2.5 \text{ V}$) unter Einsatz der Kompensationsmethode zur Trennung elektrostatischer (A_{HF}) und elektromechanischer (a_f) Signalbeiträge. \bar{A}_{LF} beinhaltet – so wie auch das typische Signal nicht-modifizierter ESM-Aufbauten – sowohl elektromechanische als auch elektrostatische Signalbeiträge. Alle dargestellten Werte sind Mittelungen über den gesamten Messbereich, welcher links in der Darstellung der Topographie als blaue Ellipse markiert ist.

In Abbildung 18 wird darüber hinaus deutlich, dass die Beiträge von Elektrostatik und Vegard-Verformung bei Raumtemperatur selbst für das hier untersuchte, hochdiffusive MIEC-Modellmaterial ähnlich groß sind. Zum einen demonstriert dies noch einmal deutlich die Notwendigkeit der Eliminierung von Elektrostatik für eine sinnvolle Interpretation von ESM-Daten. Zum anderen wirft dieses Ergebnis die Frage nach dem Grund für die geringe Vegard-Signalintensität auf.

Zur Klärung dieser Frage wurden weitere Überlegungen anhand von Gleichung (19) (vgl. Kapitel 2.6.2), welche die Vegard-Verformung quantitativ beschreibt, angestellt. Nach leichter Umstellung ergibt sich:

$$\frac{\Delta c_{Cu}}{c_{Cu}} = \frac{d_1}{2(1 + \nu)\beta \sqrt{\frac{D_{Cu}^a}{\omega}}} \quad (22)$$

Hier beschreibt $\Delta c_{Cu}/c_{Cu}$ die relative Kupfer-Konzentrationsänderung an der Grenzfläche zwischen AFM-Spitze und Probe. Für die Poisson-Zahl ν wurde ein typischer Wert von 0.25 angenommen. Der Vegard-Koeffizient $\beta \approx 0.03$ wurde anhand kristallographischer Daten¹²² abgeschätzt. Der Kupfer-Diffusionskoeffizient D_{Cu}^a wurde aus makroskopischen impedanzspektroskopischen Messungen erhalten. Einsetzen von $D_{Cu}^a = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\omega = 2\pi \cdot 250 \text{ kHz}$ und $d_1(300\text{K}) = a_f(300\text{K}) = 5 \text{ pm}$ ergibt eine geringe Auslenkung $\Delta c_{Cu}/c_{Cu}(300\text{K}) \approx 0.005$.

Im Vergleich mit der galvanostatischen Titrationskurve von $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ ist ersichtlich, dass diese Konzentrationsänderung von 0.5% nur einigen wenigen Millivolt Unterschied im thermodynamischen Reduktionspotential entspricht.¹²² Während der ESM-Messung wurde jedoch eine ac-Spannung von 2.5 V angelegt. Die hohe Überspannung weist auf einen großen Ladungstransferwiderstand R_{CT} hin. Für eine grobe Einordnung von R_{CT} wurde zunächst der gesamte Widerstand abgeschätzt. Dieser setzt sich zusammen aus $R_{\text{gesamt}} = R_{\text{CT}} + R_{\text{D}}$, wobei R_{D} den Diffusionswiderstand des nanoskopischen Volumens unterhalb der Spitze beschreibt. Unter der vereinfachenden Annahme, dass die Größe der Vegard-Verformung maßgeblich durch die geflossene Ladung bestimmt wird und die Kristallorientierung eine untergeordnete Rolle einnimmt, ergibt sich R_{gesamt} in der Größenordnung von $10^{10} \Omega$. Dagegen liegt R_{D} im Bereich von $10^5 \Omega$ und damit etwa fünf Größenordnungen niedriger als der gesamte Widerstand (Die zugrundeliegenden Rechnungen sind in detaillierter Form in der SI der Publikation einsehbar). Damit kann angenommen werden, dass R_{CT} dem Gesamtwiderstand $R_{\text{gesamt}} \approx 10^{10} \Omega$ entspricht. Die Größenordnung des Widerstandes erscheint auf den ersten Blick ungewöhnlich hoch; bezogen auf die Kontaktfläche ergibt sich mit einem nominalen Spitzen-Radius von 10 nm jedoch ein Wert im Bereich von $10^{-1} \Omega \text{ cm}^2$.

Diese Abschätzung zeigt eindrücklich, dass die Vegard-Verformung maßgeblich durch den Ladungstransferwiderstand limitiert ist. Dies ist dadurch zu erklären, dass das Verhältnis zwischen Ladungstransfer-Impedanz und Diffusions-Impedanz allgemein mit zunehmender Frequenz ansteigt.¹²³ In der bisherigen wissenschaftlichen Diskussion wurde dem Ladungstransferwiderstand dennoch kein großer Einfluss auf das ESM-Signal beigemessen.^{29,94,96} Die hier vorgestellten Ergebnisse machen dagegen deutlich, dass in zukünftigen ESM-Messungen großer Wert auf die Minimierung von Kontakt- und Ladungstransferwiderständen gelegt werden muss. Diese Thematik wird erneut in Kapitel 6 aufgegriffen.

Im Rahmen dieser Publikation ist es erstmals gelungen, temperaturabhängige ESM-Messungen auf einem MIEC-Material unter effektiver Kompensation der Elektrostatik durchzuführen. Zusätzlich konnte erstmals gezeigt werden, dass der Ladungstransferwiderstand eine signifikante Limitierung der Vegard-Verformung bedingt. Die Ergebnisse implizieren, dass die Messung der Vegard-Verformung mittels ESM auf typischen Elektrodenmaterialien – welche einen um mehrere Größenordnungen niedrigeren Diffusionskoeffizienten als das hier verwendete Modellmaterial aufweisen – nur bei niedrigeren Frequenzen oder höheren Temperaturen möglich ist.

Erklärung des Eigenanteils

Dieses Projekt wurde gemeinsam von Herrn Badur, Dr. Göddenhenrich, Dr. Dietzel, Prof. Dr. Schirmeisen, Professor Dr. Roling und mir geplant und erarbeitet. Die erweiterten ESM-Messungen wurden hauptsächlich von Herrn Badur durchgeführt. Die Probenauswahl und -präparation des Modell-MIEC-Materials wurde von mir beigetragen. Die makroskopischen Messungen mittels Impedanzspektroskopie wurden ebenfalls von mir durchgeführt und ausgewertet. Dabei wurde ich von Herrn Cronau, insbesondere bei der Synthese des für die Messungen benötigten Festkörperelektrolyten, unterstützt. Ein erster Entwurf des Manuskripts wurde maßgeblich von Herrn Badur, Dr. Göddenhenrich und Dr. Dietzel verfasst. Dieser wurde von Prof. Dr. Roling und mir in Absprache mit Prof. Dr. Schirmeisen überarbeitet und erweitert. Dabei wurden von mir in enger Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Roling unter anderem die Abschnitte zu weiteren relevanten ESM-basierter Techniken zur Eliminierung von Elektrostatik, zur Bedeutung des untersuchten Modellmaterials sowie zur Abschätzung der verschiedenen relevanten Widerstände bei ESM-Messungen und den sich daraus ergebenden Implikationen für zukünftige Messungen eingebracht.

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich intensiv mit der Entwicklung zuverlässiger Methoden zur räumlich hochaufgelösten Charakterisierung ambipolarer Diffusionsprozesse in ionisch-elektronisch gemischtleitenden Materialien (MIECs). Die Relevanz dieses Themas zeigt sich insbesondere mit Blick auf typische Batteriesysteme wie die Lithiumionenbatterie (LIB), wo MIECs als Aktivmaterialien innerhalb komplex aufgebauter Kompositelektroden eingesetzt werden. Die diffusiven Eigenschaften dieser Elektroden können mit klassischen, makroskopischen Methoden nicht zuverlässig charakterisiert werden. Stattdessen werden Techniken mit einer räumlichen Auflösung im Bereich einzelner Partikel benötigt. Seit der Entwicklung der elektrochemischen Verformungsmikroskopie (ESM) vor elf Jahren gilt diese Methode als vielversprechend, die genannte Lücke bestehender Analytikmethoden zu schließen.²⁹ Die auf der Rasterkraftmikroskopie beruhende Methode verfolgt die Idee, eine Vegard-Verformung auf MIECs zu induzieren und zu messen, um so Rückschlüsse auf die lokalen Diffusionseigenschaften zu erhalten. In jüngster Zeit sind jedoch zunehmend Zweifel an der Korrektheit der bisher üblichen Interpretation von ESM-Daten aufgekommen. So konnte bereits in vorherigen Arbeiten der Gruppe Roling gezeigt werden, dass insbesondere der ungewollte Einfluss von Elektrostatik zu einer massiven Verfälschung der Ergebnisse führen kann.^{95,104} Diese Resultate konnten in der Zwischenzeit sowohl durch die hier vorgestellten Untersuchungen als auch durch aktuelle Publikationen anderer Gruppen bestätigt werden.^{105,108}

Die Publikationen Eins und Drei (vgl. Kapitel 3.1 und 3.3) dieser Arbeit beinhalten erstmals ESM-Messungen unter aktivem Ausschluss elektrostatischer Effekte zur separaten Bestimmung der Vegard-Verformung auf einem MIEC-Material. Dies wurde maßgeblich durch die folgenden zwei Aspekte ermöglicht: Erstens wurde eine neue Kompensationsmethode zur effektiven Trennung elektrostatischer und elektromechanischer ESM-Beiträge entwickelt. Diese Methode basiert auf der Nutzung der unterschiedlichen Frequenz- und Spannungsabhängigkeit der verschiedenen Kraftbeiträge. Zweitens wurde gezielt $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ als MIEC-Modellmaterial für die Untersuchungen ausgewählt, welches mit $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ einen außergewöhnlich hohen ambipolaren Diffusionskoeffizienten aufweist. Die Diffusion in diesem Material ist damit um etwa fünf bis sechs Größenordnungen schneller als in typischen Elektrodenmaterialien wie LiCoO_2 ,^{113–115} was in erster Näherung zu einer um etwa zwei bis drei Größenordnungen stärkeren Vegard-Verformung führt [vgl. Gleichung (19)].

In Publikation Eins (vgl. Kapitel 3.1) wurden Testmessungen auf dem genannten MIEC-Modellmaterial sowie auf einem Festkörperelektrolyten mit piezoelektrischen Phasen

durchgeführt. Auf diese Weise konnte die generelle Funktionalität der neuen Methode bestätigt werden. Gleichzeitig wurde bereits deutlich, dass die reine Vegard-Verformung unter Ausschluss elektrostatischer Effekte selbst auf dem hochdiffusiven Modellmaterial nur schwach ausgeprägt ist.

In Publikation Drei (vgl. Kapitel 3.3) wurde die neue Kompensationsmethode genutzt, um systematisch orts- und temperaturabhängige ESM-Untersuchungen auf dem Modellmaterial $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ durchzuführen. Auf diese Weise konnte eindeutig die erfolgreiche Trennung von temperaturunabhängiger Elektrostatik und thermisch aktivierter Vegard-Verformung demonstriert werden. Unter Einbezug makroskopischer impedanzspektroskopischer Untersuchungen wurde der gesamte Widerstand sowie der reine Diffusionswiderstand abgeschätzt. Hierdurch wurde deutlich, dass der Ladungstransferwiderstand um mehrere Größenordnungen höher als der Diffusionswiderstand liegen muss. Dies spricht dafür, dass die Vegard-Verformung tatsächlich deutlich stärker durch den Ladungstransfer als durch die chemische Diffusion limitiert wird. Dieses Resultat erklärt die – bereits im Rahmen der ersten Publikation beobachteten – schwachen Vegard-Verformungen und steht in starkem Kontrast zur bisher in der wissenschaftlichen Diskussion vorherrschenden Annahme, wonach der Ladungstransferwiderstand eine geringe oder sogar vernachlässigbare Rolle spiele.^{29,94,96} Die neuen Resultate dieser Arbeit implizieren, dass zukünftige Messungen auf typischen Elektrodenmaterialien – mit signifikant niedrigeren Diffusionskoeffizienten als das hier untersuchte Modellmaterial – erhöhte Temperaturen und niedrigere ESM-Frequenzen erfordern, um tatsächlich Vegard-Verformung messen zu können. Ein Ausblick über potenzielle Lösungsstrategien zu dieser Herausforderung erfolgt in Kapitel 6.

Als Alternative zur ESM wurde in Publikation Zwei (vgl. Kapitel 3.2) eine weitere Methode zur AFM-basierten Bestimmung lokaler Diffusionskoeffizienten auf MIEC-Materialien entwickelt und vorgestellt. Diese ermöglicht insbesondere auch die Untersuchung von Materialien mit einem niedrigen ambipolaren Diffusionskoeffizienten mit einer unteren Grenze von etwa $10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$. Die grundsätzliche Idee der Methode besteht in der Verfolgung der Konzentrations-Depolarisation – ausgehend von einem zuvor induzierten stationären Zustand – zum Gleichgewichtszustand. Der stationäre Zustand wird zunächst durch eine Polarisation im Kontaktmodus eingestellt. Die eigentliche Messung erfolgt anschließend im Nichtkontaktmodus, wobei die Relaxation des lokalen Oberflächenpotentials als Messgröße dient. Die quantitative Auswertung des ambipolaren Diffusionskoeffizienten wurde durch den Vergleich mit zusätzlich implementierten dreidimensionalen Diffusions-Simulationen ermöglicht. Als großer Vorteil der Methode erscheint, dass nahezu sämtliche zuvor

angesprochenen Probleme der ESM umgangen werden. Dazu zählt insbesondere der in der ESM schwierig quantifizierbare Einfluss elektrostatischer Kräfte. Im Gegenteil wird hier das Vorhandensein elektrostatischer Kräfte gezielt zur Messung des Oberflächenpotentials während der Konzentrations-Depolarisation genutzt. Weiterhin wurde für ESM intensiv das Problem niedriger Zeitskalen diskutiert. Da die Messungen der Depolarisations-Methode im Gegensatz zur ESM statisch erfolgen, stellen die Zeitskalen hier keine nennenswerte Limitierung dar. Zusätzlich wurde auf die Limitierung der Vegard-Verformung in ESM-Messungen aufgrund des hohen Ladungstransferwiderstands aufmerksam gemacht. Ladungstransferwiderstände beeinflussen die Ergebnisse der Depolarisations-Methode dagegen nicht, da nur der Polarisationschritt im Kontaktmodus erfolgt, wohingegen die eigentliche Messung der Depolarisation ohnehin ohne mechanischen Kontakt zwischen Spitze und Probe stattfindet. Die Publikation demonstriert die Funktionalität der neu entwickelten Depolarisations-Methode am Beispiel der quantitativen Untersuchung der ambipolaren Diffusion innerhalb eines einzelnen Partikels des typischen Elektrodenmaterials LiCoO_2 . Dabei wurde eine gute Übereinstimmung des nanoskopisch ermittelten Diffusionskoeffizienten sowie dessen Aktivierungsenergie mit makroskopischen Vergleichsdaten an LiCoO_2 -Dünnschichten festgestellt.

In Kürze zusammengefasst lässt sich sagen, dass im Rahmen dieser Arbeit als erster wichtiger Schritt eine entscheidende Problematik der ESM – der ungewollte Einfluss elektrostatischer Kraftbeiträge – durch die Entwicklung einer neuen Kompensationsmethode behoben werden konnte. Im Zuge dessen wurden weitere Limitierungen der ESM identifiziert, welche maßgeblich mit den hohen, für die ESM-Resonanzverstärkung notwendigen, Frequenzen zusammenhängen. Zur Lösung dieser Herausforderung wurde eine vollständig neue Methode auf Basis einer Depolarisations-Technik entwickelt und validiert. Diese Methode ermöglicht die quantitative Bestimmung des ambipolaren Diffusionskoeffizienten auf einzelnen Aktivmaterialpartikeln. In Kapitel 6 folgt ein Ausblick über zukünftige Herausforderungen sowie potentielle Anwendungsmöglichkeiten mit dem Ziel der weiteren Optimierung von Batteriematerialien.

5 Summary

The present work is intensively concerned with the development of reliable methods for the high-spatial-resolution characterization of ambipolar diffusion processes in mixed ionic-electronic conductors (MIECs). The relevance of this topic is particularly evident for typical battery systems such as the lithium ion battery (LIB), where MIECs are used as active materials within complex composite electrodes. The diffusive properties of these electrodes cannot be reliably characterized by means of classical methods. Instead, techniques with a spatial resolution in the order of single grains are required. Since the development of the electrochemical strain microscopy (ESM) eleven years ago, this method is considered as a promising tool for closing the aforementioned gap in existing analytical methods.²⁹ The atomic force microscopy (AFM) based method pursues the idea of inducing and measuring a Vegard deformation on MIECs in order to obtain information about the local diffusive properties. Recently, however, there have been increasing doubts about the correctness of common ESM interpretations. Thus, previous works of the Roling group have shown that the unintentional influence of electrostatics can lead to massive misinterpretations.^{95,104} In the meantime, these results have been confirmed by the studies presented here and by recently published results of other groups.^{105,108}

The publications one and three (see chapters 3.1 and 3.3) include for the first time ESM measurements on a MIEC material with active exclusion of electrostatic effects to probe solely Vegard strain. Two main aspects made these measurements possible: First, a new compensation method was developed to effectively separate electrostatic and electromechanical ESM contributions. This method is based on exploiting the different frequency and voltage dependency of the different forces. Second, $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ was specifically selected as a MIEC model material due to its exceptionally high ambipolar diffusion coefficient of $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Diffusion in this material is thus about five to six orders of magnitude faster than in typical electrode materials such as LiCoO_2 ,^{113–115} which, to a first approximation, results in a Vegard strain about two to three orders of magnitude stronger (see equation 19).

In publication one (see chapter 3.1), proof-of-principle measurements were carried out on the MIEC model material and on a solid-state electrolyte containing piezoelectric phases. In this way, the general functionality of the new method could be confirmed. At the same time, it became clear that the pure Vegard deformation excluding electrostatic effects is weak even on the highly diffusive model material.

In publication three (see chapter 3.3), the new compensation method was used to systematically perform spatially resolved and temperature-dependent ESM studies on the model MIEC material $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$. In this way, the successful separation of temperature-independent electrostatics and thermally activated Vegard strain was clearly demonstrated. With the aid of additional macroscopic impedance spectroscopy measurements, the total resistance as well as the pure diffusion resistance were estimated. Thus, it was shown that the charge transfer resistance is several orders of magnitude higher than the diffusion resistance and Vegard strain is therefore most likely limited by charge transfer rather than by chemical diffusion. This result explains the low magnitude of Vegard strain, which had already been observed in the first publication. Yet, it is in strong contrast to the assumption prevailing in the scientific discussion so far, according to which the charge transfer resistance played a minor or even negligible role.^{29,94,96} The new results of this work imply that future measurements on typical electrode materials – with significantly lower diffusion coefficients than the model material investigated here – require elevated temperatures and lower ESM frequencies in order to probe Vegard strain. Chapter 6 gives an outlook on potential strategies to solve this challenge.

In publication two, an alternative method for AFM-based determination of local diffusion coefficients on MIEC materials was developed and presented. In particular, the new method also allows the investigation of materials with slow ambipolar diffusion with a lower limit of about $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$. The basic idea of the method is to track the concentration depolarization starting from a priorly induced steady state to the equilibrium state. The steady state is first established by polarization in contact mode. The subsequent measurement of the local surface potential relaxation is then performed in non-contact mode. In order to enable quantitative data evaluation, additional three dimensional diffusion simulations were implemented. A major advantage of the method is that almost all the problems of ESM mentioned above are circumvented. These include in particular the influence of electrostatic forces, which is difficult to quantify in ESM. On the contrary, for the depolarization method the presence of electrostatic forces is specifically exploited to measure the local surface potential during the concentration depolarization. Furthermore, the problem of low time scales has been intensively discussed for ESM. Since the measurements of the depolarization method are static, in contrast to ESM, time scales are not a significant limitation here. Additionally, attention was drawn to the limitation of Vegard deformation in ESM measurements due to a high charge transfer resistance. Charge transfer resistances do not affect the results of the depolarization method, since only the polarization step is performed in contact mode, whereas the actual measurement of depolarization takes place without mechanical contact between tip and sample. The publication

5 Summary

demonstrates the functionality of the newly developed method at the investigation of the diffusive properties within a single particle of the common electrode material LiCoO_2 . A good agreement of the nanoscopically determined diffusion coefficient and its activation energy with macroscopic data of LiCoO_2 thin films was obtained.

In summary, as a first step a crucial problem of ESM, namely the unwanted influence of electrostatic force contributions, could be solved by the development of a new compensation method. At the same time, further limitations of ESM were identified, which are significantly related to the high frequencies required for ESM resonance amplification. To solve this challenge, a completely new method based on a depolarization technique was developed and validated. This method allows quantitative determination of the ambipolar diffusion coefficient on individual active material particles. An outlook on future challenges as well as potential applications with the goal of further optimizing battery materials follows in Chapter 6.

6 Ausblick

Sowohl die elektrochemische Verformungsmikroskopie (ESM) als auch die neu entwickelte Depolarisations-Methode stellen wertvolle Werkzeuge für die räumlich hochaufgelöste Charakterisierung von Elektrodenmaterialien auf der Ebene einzelner Partikel dar. Herausforderungen für die Zukunft bestehen für die erstgenannte Methode insbesondere in der korrekten Dateninterpretation. Zunächst ist zu betonen, dass quantitative Messungen der Vegard-Verformung nur unter Einsatz von Techniken zur effektiven Eliminierung elektrostatischer Signalbeiträge möglich sind. In Zukunft kann die neu entwickelte Kompensationsmethode für diesen Zweck eingesetzt werden. Darüber hinaus demonstrieren die Ergebnisse dieser Arbeit, dass eine signifikant stärkere Vegard-Verformung zu erwarten wäre, wenn es gelingt, den Ladungstransferwiderstand zu reduzieren. Im Umkehrschluss würde dies ESM-Messungen mit deutlich niedrigeren Anregungsspannungen ermöglichen. Die Reduktion des Ladungstransferwiderstandes könnte in Zukunft durch die gezielte Auswahl geeigneter AFM-Spitzen oder auch durch die Entfernung potenziell vorhandener Interphasen auf der Probenoberfläche bewerkstelligt werden. Darüber hinaus sollten zukünftige Messungen bei erhöhter Temperatur und niedrigerer Anregungsfrequenz betrieben werden. Insbesondere der letztgenannte Punkt birgt allerdings große technische Herausforderungen. Da die Verwendung niedrigerer Frequenzen mit einem Verlust der Resonanzverstärkung einhergeht, müssen andere Wege zur Verbesserung des Signal-zu-Rauschen Verhältnisses gefunden werden. Eine Möglichkeit läge in der Verwendung eines abgewandelten AFM-Aufbaus unter Verwendung eines Laser-Doppler-Vibrometers, welcher in einer kürzlich publizierten Veröffentlichung vorgestellt wurde.¹⁰⁸ Aufgrund der insgesamt hohen Anforderungen stellt sich jedoch die Frage, ob nicht eine andere Idee ins Auge gefasst werden sollte: Statt der Messung der Vegard-Verformung könnte ESM ohne Veränderung des experimentellen Aufbaus gezielt zur Messung der elektrostatischen Kraft – und der damit verknüpften lokalen Kapazität – eingesetzt werden. Das Potential derartiger Messungen wurde kürzlich für die Untersuchung verschiedener Festelektrolyte demonstriert.¹²⁴ Insbesondere die zusätzliche Kombination mit weiteren Methoden, wie beispielsweise der Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie (c-AFM), erscheint hier vielversprechend. Eine mögliche Anwendung läge zum Beispiel in der Identifikation von Rissen innerhalb der Sekundärpartikel gealterter ASSB-Kathoden. Aktuelle Veröffentlichungen legen nahe, dass derartige Materialbeschädigungen einen entscheidenden Faktor für die Alterung von ASSBs darstellen.¹²⁵

Zur Untersuchung des lokalen ambipolaren Diffusionskoeffizienten in Elektrodenmaterialien erscheint dagegen die in der zweiten Publikation entwickelte Depolarisations-Methode vielversprechender. Nachdem im Rahmen dieser Arbeit die Funktionalität eindeutig durch erste *proof-of-principle* Messungen demonstriert werden konnte, sollten zukünftige Untersuchungen systematisch die Ortsabhängigkeit von lokalem Diffusionskoeffizienten und dessen Aktivierungsenergie auf der Ebene einzelner Körner erfassen. Aufgrund der Robustheit der Methode gegenüber kleineren, nicht-leitfähiger Bereiche auf der Probenoberfläche eignet sie sich besonders für *in-situ* Untersuchungen von MIEC-Partikeln in unterschiedlichen Ladezuständen während der Zyklisierung von Batterien. Auf diese Weise kann die Performanz einzelner Partikel innerhalb einer Elektrode beurteilt werden und, darauf aufbauend, die Beziehung zwischen strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften mit hoher räumlicher Auflösung identifiziert werden.

Eine kritische Größe der Depolarisations-Methode stellt der mechanische Radius der AFM-Spitze dar. Dieser wurde im Rahmen dieser Arbeit mittels Elektronenmikroskopie bestimmt. Dies ist jedoch aufwendig und kann darüber hinaus Abnutzungseffekte, welche während der Messung auftreten könnten, nicht erfassen. In Zukunft sollten Möglichkeiten überprüft werden, den Spitzenradius schnell, zuverlässig und innerhalb des AFM-Aufbaus testen zu können. Dafür bieten sich Kalibrationsmessungen auf homogenen Materialien, Techniken wie Spitzen-Charakterisierung¹²⁶ oder die sogenannte *blinde Spitzenerfassung*^{127,128} sowie die Zuhilfenahme theoretischer Modelle wie des Hertz-Modells an.³²

Zusammenfassend betrachtet können die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse zukünftig aktiv für die Charakterisierung von Batterie-Elektrodenmaterialien – beispielsweise für Lithiumionenbatterien (LIBs) oder Festkörperbatterien (ASSBs) – eingesetzt werden. Mit Blick auf die anfangs erwähnten globalen Herausforderungen im Rahmen der Energiewende soll damit ein Beitrag geleistet werden, die weitere Optimierung wichtiger Energiespeicher zu beschleunigen.

Literaturverzeichnis

1. United Nations / Framework Convention on Climate Change. *Adoption of the Paris Agreement*. (2015).
2. Climate Action Tracker. *Paris Agreement turning point. Wave of net zero targets reducers arming estimate to 2.1°C in 2100. All eyes on 2030 targets*. (2020).
3. The White House (US). Briefing Room: Paris Climate Agreement. Statement of Januray 20, 2021. (2021). Verfügbar unter: <https://www.whitehouse.gov/briefing-room/statements-releases/2021/01/20/paris-climate-agreement/>. (Zugegriffen: 22. Februar 2021)
4. von der Leyen, U. *Rede vor dem Plenum des Europäischen Parlaments am 27. November 2019 in Strassburg*. (2019).
5. European Commission. *Report COM(2020) 562 final*. (2020).
6. Maier, J. Thermodynamik der elektrochemischen Lithiumspeicherung. *Angew. Chemie* **125**, 5100–5131 (2013).
7. Joos, F. *Nachhaltige Energieversorgung: Hemmnisse, Möglichkeiten und Einschränkungen*. (Springer, 2019).
8. Yang, Z. u. a. Electrochemical Energy Storage for Green Grid. *Chem. Rev.* **111**, 3577–3613 (2011).
9. Ding, Y., Cano, Z. P., Yu, A., Lu, J. & Chen, Z. Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives. *Electrochem. Energy Rev.* **2**, 1–28 (2019).
10. EEA. *Prod-ID: IND-111-en. Greenhouse gas emissions from transport in Europe*. (2020).
11. IEA. Fuel cell EV deployment, 2017-2019, and national targets for selected countries. (2020). Verfügbar unter: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/fuel-cell-ev-deployment-2017-2019-and-national-targets-for-selected-countries>. (Zugegriffen: 29. März 2021)
12. IEA. *Global EV Outlook 2020*. (2020).

13. OICA. World Vehicles In Use - All Vehicles. (2017). Verfügbar unter: www.oica.net/wp-content/uploads//Total_in-use-All-Vehicles.xlsx. (Zugegriffen: 22. Februar 2017)
14. Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber, C. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* **56**, 930–933 (1986).
15. García, R. & Rubén, P. *Dynamic atomic force microscopy methods. Surface Science Reports* **47**, (2002).
16. Giessibl, F. J. Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy. *Science* (80-.). **267**, 68–71 (1995).
17. Alsteens, D. u. a. Atomic force microscopy-based characterization and design of biointerfaces. *Nat. Rev. Mater.* **2**, 1–16 (2017).
18. Pavliček, N. & Gross, L. Generation, manipulation and characterization of molecules by atomic force microscopy. *Nat. Rev. Chem.* **1**, 5 (2017).
19. Dufrêne, Y. F. u. a. Imaging modes of atomic force microscopy for application in molecular and cell biology. *Nat. Nanotechnol.* **12**, 295–307 (2017).
20. Krieg, M. u. a. Atomic force microscopy-based mechanobiology. *Nat. Rev. Phys.* **1**, 41–57 (2019).
21. Dokukin, M. E. & Sokolov, I. Nanoscale compositional mapping of cells, tissues, and polymers with ringing mode of atomic force microscopy. *Sci. Rep.* **7**, 1–11 (2017).
22. Lyeo, H. K. u. a. Profiling the Thermoelectric Power of Semiconductor Junctions with Nanometer Resolution. *Science* **303**, 816–818 (2004).
23. Ou, X. u. a. Carrier Profiling of Individual Si Nanowires by Scanning Spreading Resistance Microscopy. *Nano Lett.* **10**, 171–175 (2010).
24. De Wolf, P., Geva, M., Hantschel, T., Vandervorst, W. & Bylsma, R. B. Two-dimensional carrier profiling of InP structures using scanning spreading resistance microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2155–2157 (1998).
25. Macpherson, J. V. & Unwin, P. R. Combined scanning electrochemical-atomic force microscopy. *Anal. Chem.* **72**, 276–285 (2000).
26. Schirmeisen, A. u. a. Probing ion transport at the nanoscale: Time- domain electrostatic

- force spectroscopy on glassy electrolytes. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2053–2055 (2004).
27. O’Hayre, R., Lee, M. & Prinz, F. B. Ionic and electronic impedance imaging using atomic force microscopy. *J. Appl. Phys.* **95**, 8382–8392 (2004).
 28. Wang, X. *u. a.* Localized Electrochemical Impedance Measurements on Nafion Membranes: Observation and Analysis of Spatially Diverse Proton Transport Using Atomic Force Microscopy. *Anal. Chem.* **91**, 11678–11686 (2019).
 29. Balke, N. *u. a.* Nanoscale mapping of ion diffusion in a lithium-ion battery cathode. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 749–754 (2010).
 30. Zitzler, L., Herminghaus, S. & Mugele, F. Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **66**, 155436 (2002).
 31. Meyer, E. Atomic force microscopy. *Prog. Surf. Sci.* **41**, 3–49 (1992).
 32. Bhushan, B. & Fuchs, H. *Applied Scanning Probe Methods II.* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006).
 33. Haugstad, G. *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Acvanded Applications.* (Wiley, 2012).
 34. Manthiram, A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nat. Commun.* **11**, 1550 (2020).
 35. Manthiram, A. An Outlook on Lithium Ion Battery Technology. *ACS Cent. Sci.* **3**, 1063–1069 (2017).
 36. Whittingham, M. S. Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.* **104**, 4271–4301 (2004).
 37. Kranz, S., Kranz, T., Jaegermann, A. G. & Roling, B. Is the solid electrolyte interphase in lithium-ion batteries really a solid electrolyte ? Transport experiments on lithium bis(oxalato)borate-based model interphases. *J. Power Sources* **418**, 138–146 (2019).
 38. Michan, A. L. *u. a.* Fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate reduction: Understanding lithium-ion battery electrolyte additives and solid electrolyte interphase formation. *Chem. Mater.* **28**, 8149–8159 (2016).
 39. Nie, M. *u. a.* Effect of Vinylene Carbonate and Fluoroethylene Carbonate on SEI

- Formation on Graphitic Anodes in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A7008–A7014 (2015).
40. Gao, H. *u. a.* Revealing the Rate-Limiting Li-Ion Diffusion Pathway in Ultrathick Electrodes for Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 5100–5104 (2018).
 41. Cronau, M., Kroll, M., Szabo, M., Sälzer, F. & Roling, B. Thickness-dependent Impedance of Composite Battery Electrodes containing Ionic Liquid-based Electrolytes. *Batter. Supercaps* **3**, 1–9 (2020).
 42. Liu, H. *u. a.* Three-dimensional investigation of cycling-induced microstructural changes in lithium-ion battery cathodes using focused ion beam/scanning electron microscopy. *J. Power Sources* **306**, 300–308 (2016).
 43. Almar, L., Joos, J., Weber, A. & Ivers-Tiffée, E. Microstructural feature analysis of commercial Li-ion battery cathodes by focused ion beam tomography. *J. Power Sources* **427**, 1–14 (2019).
 44. Zheng, F., Kotobuki, M., Song, S., Lai, M. O. & Lu, L. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **389**, 198–213 (2018).
 45. Janek, J. & Zeier, W. G. A solid future for battery development. *Nat. Energy* **1**, 16141 (2016).
 46. Lee, Y. *u. a.* High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver-carbon composite anodes. *Nat. Energy* **5**, 299–308 (2020).
 47. Gellert, M. *u. a.* Impedance spectroscopic study of the charge transfer resistance at the interface between a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ high-voltage cathode film and a LiNbO_3 coating film. *Solid State Ionics* **287**, 8–12 (2016).
 48. Tan, D. H. S., Banerjee, A., Chen, Z. & Meng, Y. S. From nanoscale interface characterization to sustainable energy storage using all-solid-state batteries. *Nat. Nanotechnol.* **15**, 170–180 (2020).
 49. Koerver, R. *u. a.* Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials-on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries. *Energy Environ. Sci.* **11**, 2142–2158 (2018).

50. Kim, D. H. *u. a.* Infiltration of Solution-Processable Solid Electrolytes into Conventional Li-Ion-Battery Electrodes for All-Solid-State Li-Ion Batteries. *Nano Lett.* **17**, 3013–3020 (2017).
51. Ruess, R. *u. a.* Influence of NCM Particle Cracking on Kinetics of Lithium-Ion Batteries with Liquid or Solid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 100532 (2020).
52. U.S. Geological Survey. *Mineral commodity summaries 2021 : U.S. Geological Survey.* (2021).
53. Buchert, M., Dolega, P. & Degreif, S. *Gigafactories für Lithium-Ionen-Zellen – Rohstoffbedarfe für die globale Elektromobilität bis 2050.* (2019).
54. Boddenberg, S. & Mortensen, N. H. Lithium extraction for e-mobility robs Chilean communities of water. *Deutsche Welle* (2020). Verfügbar unter: <https://p.dw.com/p/3VXDK>.
55. Aurbach, D. *u. a.* Prototype systems for rechargeable magnesium batteries. *Nature* **407**, 724–727 (2000).
56. Mao, M., Gao, T., Hou, S. & Wang, C. A critical review of cathodes for rechargeable Mg batteries. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 8804–8841 (2018).
57. Levi, E., Mitelman, A., Aurbach, D. & Brunelli, M. Structural Mechanism of the Phase Transitions in the Mg-Cu-Mo₆S₈ System Probed by ex Situ Synchrotron X-ray Diffraction. *Chem. Mater.* **19**, 5131–5142 (2007).
58. Barbosa, J. *u. a.* In Situ Synchrotron Powder Diffraction Study of Cd Intercalation into Chevrel Phases: Crystal Structure and Kinetic Effect. *Inorg. Chem.* **58**, 2158–2168 (2019).
59. Mei, L. *u. a.* Chevrel Phase Mo₆T₈ (T = S, Se) as Electrodes for Advanced Energy Storage. *Small* **13**, 1701441 (2017).
60. Cheng, X. *u. a.* Highly Reversible Cuprous Mediated Cathode Chemistry for Magnesium Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **59**, 11477–11482 (2020).
61. Winter, M., Barnett, B. & Xu, K. Before Li Ion Batteries. *Chem. Rev.* **118**, 11433–11456 (2018).
62. Liu, Y., Zhu, Y. & Cui, Y. Challenges and opportunities towards fast-charging battery

- materials. *Nature Energy* **4**, 540–550 (2019).
63. Ng, B. *u. a.* Low-Temperature Lithium Plating/Corrosion Hazard in Lithium-Ion Batteries: Electrode Rippling, Variable States of Charge, and Thermal and Nonthermal Runaway. *ACS Appl. Energy Mater* **3**, 3653–3664 (2020).
 64. Leng, F., Tan, C. M. & Pecht, M. Effect of Temperature on the Aging rate of Li Ion Battery Operating above Room Temperature. *Sci. Rep.* **5**, 122967 (2015).
 65. Pelletier, S., Jabali, O., Laporte, G. & Veneroni, M. Battery degradation and behaviour for electric vehicles: Review and numerical analyses of several models. *Transp. Res. Part B* **103**, 158–187 (2017).
 66. Yang, F., Xie, Y., Deng, Y. & Yuan, C. Predictive modeling of battery degradation and greenhouse gas emissions from U.S. state-level electric vehicle operation. *Nat. Commun.* **9**, 2429 (2018).
 67. Li, S. *u. a.* Mutual modulation between surface chemistry and bulk microstructure within secondary particles of nickel-rich layered oxides. *Nat. Commun.* **11**, 4433 (2020).
 68. Jesse, S. *u. a.* Direct mapping of ionic transport in a Si anode on the nanoscale: Time domain electrochemical strain spectroscopy study. *ACS Nano* **5**, 9682–9695 (2011).
 69. Zheng, H., Li, J., Song, X., Liu, G. & Battaglia, V. S. A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes. *Electrochim. Acta* **71**, 258–265 (2012).
 70. Singh, M., Kaiser, J. & Hahn, H. Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A1196–A1201 (2015).
 71. Mei, W., Chen, H., Sun, J. & Wang, Q. The effect of electrode design parameters on battery performance and optimization of electrode thickness based on the electrochemical-thermal coupling model. *Sustain. Energy Fuels* **3**, 148–165 (2019).
 72. Kim, J. S., Lee, D. C., Lee, J. J. & Kim, C. W. Optimization for maximum specific energy density of a lithium-ion battery using progressive quadratic response surface method and design of experiments. *Sci. Rep.* **10**, 15586 (2020).
 73. Winter, M. & Brodd, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem.*

- Rev. **104**, 4245–4269 (2004).
74. Hamann, C. H. & Vielstich, W. *Elektrochemie*. (Wiley-VCH, 2005).
 75. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. (Wiley, 2000).
 76. Wedler, G. & Freund, H. J. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. (Wiley-VCH, 2012).
 77. Mehrer, H. *Diffusion in Solids*. (Springer-Verlag, 2007).
 78. Atkins, P. & De Paula, J. *Physical Chemistry*. (Oxford University Press, 2006).
 79. Vargas-Barbosa, N. M. & Roling, B. Dynamic Ion Correlations in Solid and Liquid Electrolytes: How Do They Affect Charge and Mass Transport? *ChemElectroChem* **7**, 367–385 (2020).
 80. Kizilyalli, M., Corish, J. & Metselaar, R. Definitions of terms for diffusion in the solid state. *Pure Appl. Chem.* **71**, 1307–1325 (1999).
 81. Wiemhöfer, H.-D. Anwendung von Punktelektroden auf die Messung der chemischen Diffusion gemischter Leiter am Beispiel des Kupfersulfids. (Universität Dortmund, 1982).
 82. Rickert, H. & Wiemhöfer, H. D. Measurements of chemical diffusion coefficients of mixed conducting solids using point electrodes-investigations on Cu₂S. *Solid State Ionics* **11**, 257–268 (1983).
 83. Van Der Ven, A. & Ceder, G. Lithium Diffusion in Layered Li_xCoO₂. *Electrochem. Solid-State Lett.* **3**, 301–304 (2000).
 84. Ménétrier, M., Saadoune, I., Levasseur, S. & Delmas, C. The insulator–metal transition upon lithium deintercalation from LiCoO₂: electronic properties and ⁷Li NMR study. *J. Mater. Chem.* **9**, 1135–1140 (1999).
 85. Wen, C. J., Boukamp, B. A., Huggins, R. A. & Weppner, W. Thermodynamic and mass transport properties of “LiAl”. *J. Electrochem. Soc.* **126**, 2258 (1979).
 86. Weppner, W. & Huggins, R. A. Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li₃Sb. *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1569 (1977).

87. Delacourt, C., Ati, M. & Tarascon, J. M. Measurement of Lithium Diffusion Coefficient in $\text{Li}_y\text{FeSO}_4\text{F}$. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A741 (2011).
88. Dees, D. W., Kawauchi, S., Abraham, D. P. & Prakash, J. Analysis of the Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) as applied to a lithium-ion porous electrode. *J. Power Sources* **189**, 263–268 (2009).
89. Shoup, D. & Szabo, A. Chronoamperometric current at finite disk electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **140**, 237–245 (1982).
90. Bond, A. M., Oldham, K. B. & Zoski, C. G. Steady-state voltammetry. *Anal. Chim. Acta* **216**, 177–230 (1989).
91. Aoki, K. Theory of Ultramicroelectrodes. *Electroanalysis* **5**, 627–639 (1993).
92. Aoki & Osteryoung. Diffusion-Controlled Current at the Stationary Finite Disk Electrode. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **122**, 19–35 (1981).
93. Milewska, A. *u. a.* The nature of the nonmetal-metal transition in Li_xCoO_2 oxide. *Solid State Ionics* **263**, 110–118 (2014).
94. Chung, D.-W., Balke, N., Kalinin, S. V. & Edwin García, R. Virtual Electrochemical Strain Microscopy of Polycrystalline LiCoO_2 Films. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A1083–A1089 (2011).
95. Lushta, V., Bradler, S., Roling, B. & Schirmeisen, A. Correlation between drive amplitude and resonance frequency in electrochemical strain microscopy: Influence of electrostatic forces. *J. Appl. Phys.* **121**, 224302 (2017).
96. Balke, N. *u. a.* Local Detection of Activation Energy for Ionic Transport in Lithium Cobalt Oxide. *Nano Lett.* **12**, 3399–3403 (2012).
97. Zhu, J., Lu, L. & Zeng, K. Nanoscale mapping of lithium-ion diffusion in a cathode within an all-solid-state lithium-ion battery by advanced scanning probe microscopy techniques. *ACS Nano* **7**, 1666–1675 (2013).
98. Yang, S. *u. a.* In situ studies of lithium-ion diffusion in a lithium-rich thin film cathode by scanning probe microscopy techniques. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 22235–22242 (2015).

99. Luchkin, S. Y., Romanyuk, K., Ivanov, M. & Kholkin, A. L. Li transport in fresh and aged LiMn₂O₄ cathodes via electrochemical strain microscopy. *J. Appl. Phys.* **118**, 072016 (2015).
100. Giridharagopal, R. *u. a.* Electrochemical strain microscopy probes morphology-induced variations in ion uptake and performance in organic electrochemical transistors. *Nat. Mater.* **16**, 737–742 (2017).
101. Schön, N. *u. a.* Correlative electrochemical strain and scanning electron microscopy for local characterization of the solid state electrolyte Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃. *Beilstein J. Nanotechnol.* **9**, 1564–1572 (2018).
102. Yu, J. *u. a.* Spatially Resolved Electrochemical Strain of Solid-State Electrolytes via High Resolution Sequential Excitation and Its Implication on Grain Boundary Impedance. *Small Methods* **4**, 20000308 (2020).
103. Bradler, S., Kachel, S. R., Schirmeisen, A. & Roling, B. A theoretical model for the cantilever motion in contact-resonance atomic force microscopy and its application to phase calibration in piezoresponse force and electrochemical strain microscopy. *J. Appl. Phys.* **120**, 165107 (2016).
104. Bradler, S., Schirmeisen, A. & Roling, B. Amplitude quantification in contact-resonance-based voltage-modulated force spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **122**, 065106 (2017).
105. Ziatdinov, M. *u. a.* Super-resolution and signal separation in contact Kelvin probe force microscopy of electrochemically active ferroelectric materials. *J. Appl. Phys.* **128**, 055101 (2020).
106. Vasudevan, R. K., Balke, N., Maksymovych, P., Jesse, S. & Kalinin, S. V. Ferroelectric or non-ferroelectric: Why so many materials exhibit “ferroelectricity” on the nanoscale. *Appl. Phys. Rev.* **4**, 021302 (2017).
107. Balke, N. *u. a.* Exploring local electrostatic effects with scanning probe microscopy: Implications for piezoresponse force microscopy and triboelectricity. *ACS Nano* **8**, 10229–10236 (2014).
108. Collins, L., Liu, Y., Ovchinnikova, O. S. & Proksch, R. Quantitative Electromechanical Atomic Force Microscopy. *ACS Nano* **13**, 8055–8066 (2019).

109. Labuda, A. & Proksch, R. Quantitative measurements of electromechanical response with a combined optical beam and interferometric atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 253103 (2015).
110. Jesse, S., Baddorf, A. P. & Kalinin, S. V. Dynamic behaviour in piezoresponse force microscopy. *Nanotechnology* **17**, 1615–1628 (2006).
111. Balke, N. *u. a.* Quantification of surface displacements and electromechanical phenomena via dynamic atomic force microscopy. *Nanotechnology* **27**, 425707 (2016).
112. Alikin, D. *u. a.* Quantitative characterization of the ionic mobility and concentration in Li-battery cathodes via low frequency Electrochemical Strain Microscopy. *Nanoscale* **10**, 2503–2511 (2018).
113. Xie, J. *u. a.* Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Solid State Ionics* **179**, 362–370 (2008).
114. Tang, S. B., Lai, M. O. & Lu, L. Li-ion diffusion in highly (0 0 3) oriented LiCoO₂ thin film cathode prepared by pulsed laser deposition. *J. Alloys Compd.* **449**, 300–303 (2008).
115. Rho, Y. H. & Kanamura, K. Li⁺ Ion Diffusion in LiCoO₂ Thin Film Prepared by the Poly(vinylpyrrolidone) Sol-Gel Method. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1406–A1411 (2004).
116. Defregger, S., Engel, G. F. & Krempel, P. W. The Temperature Dependence of the Optical Second Harmonic Generation Coefficient d_{11} of Quartz Homeotypic AlPO₄ (Berlinite). *phys. stat. sol.* **162**, 311–319 (1990).
117. Yang, S., Yan, B., Lu, L. & Zeng, K. Grain boundary effects on Li-ion diffusion in a Li_{1.2}Co_{0.13}Ni_{0.13}Mn_{0.54}O₂ thin film cathode studied by scanning probe microscopy techniques. *RSC Adv.* **6**, 94000–94009 (2016).
118. Prüßing, J. K., Hamdana, G., Bougeard, D., Peiner, E. & Bracht, H. Quantitative scanning spreading resistance microscopy on n-type dopant diffusion profiles in germanium and the origin of dopant deactivation. *J. Appl. Phys.* **125**, 085105 (2019).
119. Clarysse, T., Vanhaeren, D., Hofliijk, I. & Vandervorst, W. Characterization of electrically active dopant profiles with the spreading resistance probe. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **47**, 123–206 (2004).

120. Kang, K. & Ceder, G. Factors that affect Li mobility in layered lithium transition metal oxides. *Phys. Rev. B* **74**, 094105 (2006).
121. Nakamura, K. *u. a.* ^7Li NMR study on Li^+ ionic diffusion and phase transition in Li_xCoO_2 . *Solid State Ionics* **177**, 821–826 (2006).
122. Fischer, C., Gocke, E., Stege, U. & Schöllhorn, R. Molybdenum Cluster Chalcogenides: In Situ X-Ray Studies on the Formation of $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ via Electron/Ion Transfer. *J. Solid State Chem.* **102**, 54–68 (1993).
123. Lasia, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. (Springer-Verlag New York, 2014).
124. Schön, N. *u. a.* Signal Origin of Electrochemical Strain Microscopy and Link to Local Chemical Distribution in Solid State Electrolytes. *Small Methods* 2001279 (2021). doi:10.1002/smtd.202001279
125. Lou, S. *u. a.* Insights into interfacial effect and local lithium-ion transport in polycrystalline cathodes of solid-state batteries. *Nat. Commun.* **11**, 5700 (2020).
126. Itoh, H., Fujimoto, T. & Ichimura, S. Tip characterizer for atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 103704 (2006).
127. Villarrubia, J. S. Algorithms for scanned probe microscope image simulation, surface reconstruction, and tip estimation. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **102**, 425–454 (1997).
128. Tranchida, D., Piccarolo, S. & Deblieck, R. A. C. Some experimental issues of AFM tip blind estimation: The effect of noise and resolution. *Meas. Sci. Technol.* **17**, 2630–2636 (2006).

Anhang

A Veröffentlichungen

Es folgen die ersten beiden wissenschaftlichen Publikationen in ihrer Originalfassung. Die Erlaubnis zur Verwendung und zum Nachdruck liegt vor. Für die dritte Publikation wurde das Manuskript eingefügt, da der Veröffentlichungsprozess bei Abgabe dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen war.

A1.1) Veröffentlichung 1

Voltage- and Frequency-Based Separation of Nanoscale Electromechanical and Electrostatic Forces in Contact Resonance Force Microscopy: Implications for the Analysis of Battery Materials

Sebastian Badur,^{*} Diemo Renz, Thomas Göddenhenrich, Daniel Ebeling, Bernhard Roling, and André Schirmeisen



Cite This: *ACS Appl. Nano Mater.* 2020, 3, 7397–7405



Read Online

ACCESS |

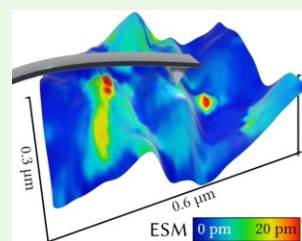
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: In piezoresponse force microscopy and electrochemical strain microscopy (PFM, ESM), not only nanoscale electromechanical surface displacements (e.g., Vegard strain in case of ESM) are amplified in contact resonance; global cantilever capacitive forces are as well. In addition, other nanoscale nonelectrical contact mechanics could contribute to the contrast formation, too. Here we propose a method to separate these contributions by using the band excitation method together with an amplitude modulated high-frequency electric potential applied to the cantilever. Compared to the conventional DC biased low-frequency AC contact resonance mode, this allows us to determine voltage and frequency-dependent nanoscale surface responses quantitatively, because the capacitive components are deducted. Numerical simulations based on the Euler–Bernoulli equation together with experiments on Li-ion conducting glass ceramics (LICGCs) and on the mixed Cu-ion/electron-conducting material $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ demonstrate the advantages of this approach.

KEYWORDS: atomic force microscopy, capacitive forces, piezoresponse force microscopy, LICGC, electrochemical strain microscopy, Vegard strain, $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$



1. INTRODUCTION

Voltage-modulated contact resonance force microscopy¹ is a common method for probing small local electromechanical responses (e.g., the piezoresponse² or the electrochemical strain^{3–6}) on the nanoscale. Unfortunately, in PFM and ESM, it is not only the local contact response that is amplified by the cantilever resonance but also the global and local electrostatic forces.^{6–10} ESM is often done by measuring remanence effects^{3,11} (e.g., ion concentration gradient decays over time as external voltages are taken off) to avoid the influence of electrostatic forces.¹² In addition, nanoscale morphological or mechanical properties due to variation in the contact stiffness lead to resonance frequency shifts,^{13,14} in particular, for soft cantilevers.^{15,16} Common methods to minimize crosstalk introduced by topographical changes are dual AC resonance tracking^{17,18} (DART) or band excitation^{19,20} (BE). Jesse et al. described these various aspects to PFM theoretically, the dynamics of the cantilever, as well as the frequency and bias dependence of the response (which can be piezoelectrics, global, and local electrostatics in the case of PFM).²¹

Because of the various contributions, a quantitative analysis of such nanoscale electromechanical processes is challenging.²² In this work, we describe a detection scheme, which overcomes these difficulties. We combine voltage modulation with BE²³ to separate and identify local forces. For that purpose, the

frequency dependence^{24,25} of the force contributions is utilized. A numerical approach²⁶ is finally used together with an elaborated simple-harmonic-oscillator (SHO) model²⁷ for verification and quantification of these contributions.

We used two different sample systems for testing our approach. The first one is a lithium-ion conducting glass ceramic (LICGC) made by Ohara company.^{12,28–30} This sample provides a piezoelectric AlPO_4 impurity phase, easily identifiable in the topography.⁸ The second one is $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, which serves as a mixed conductive sample^{31–33} for application in ESM.³⁴ The Cu concentration changes because of chemical Cu diffusion according to the applied local electric field and thus changes lattice parameters,^{35,36} analogous to the electrochemical strain known from mixed Li-ion electron conductive battery materials (see Figure 1).^{11,37}

Received: April 14, 2020

Accepted: July 17, 2020

Published: July 17, 2020



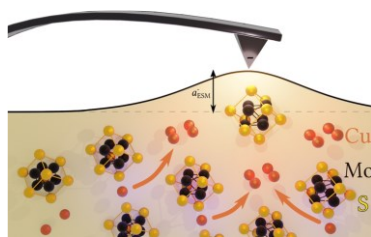


Figure 1. Scheme of electrochemical strain microscopy on the solid mixed Cu-ion/electron conductor $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$. Without inner stress, the MoS_6 cells are ordered to offer two tetrahedrally coordinated equivalent sites (one being coplanar in the three-fold axis)³³ for the copper ions. With a voltage applied to the tip in contact to the sample, the local Cu concentration gets changed by chemical diffusion. This in turn affects the lattice parameters, introducing the strain that is probed with the cantilever.

2. EXPERIMENTAL SETUP

Measurements were done with a custom-built atomic force microscope under UHV conditions using a fiberoptical laser interferometer detector. Commercial cantilevers (AD-E-0.5-AS from Adama Innovations, length 225 μm , spring constant 0.5 N/m, free resonance $f_0 \approx 30$ kHz) with nonabrasive, conductive single-crystal diamond tips (tip radius <10 nm) were used in contact mode. A combined AC and DC voltage signal was applied to the cantilever for exciting at contact resonance. The sample was contacted to ground potential (setup in Figure 2a).

The band excitation method was used to acquire the cantilever oscillation amplitude in the time domain.¹⁹ It relies on a fast (10 ms) sweep through low excitation frequency (LF) from $f_{\min} \approx 100$ kHz to $f_{\max} \approx 300$ kHz, centered around the first flexural cantilever mode $f_1 \approx 200$ kHz using an arbitrary waveform generator (Figure 2c). Alternatively, the cantilever can also be driven with a constant 10 MHz high-frequency (HF) signal, whereby the amplitude is modulated by a modulation frequency (MF) sweep (Figure 2d). At every pixel, a SHO resonance response³⁸ (Figure 2b) is measured for

each separate excitation in the sequence A_{LF}^- (LF and negative bias voltage), A_{LF}^+ (LF and negative positive voltage), and A_{HF} (HF without bias voltage). The electrostatic excitation forces for LF and HF are equalized by adjustment of the signal amplitudes (see Section 3 and eq 10). The cantilever response signal is measured with 20 k samples to provide a reliable FFT and data fit for determining amplitude, phase, resonance frequency, and quality factor afterward together with the topography at each grid point. During measurement no further resonance tracking method is required this way. Compared to the often used alternative DART method, the BE method is also susceptible to topography crosstalk.⁹ To address the remaining topography-related variations in contact area and stiffness, we made the amplitude-to-frequency correlations afterward (see eq 2 and Section 5).

3. THEORETICAL DESCRIPTION

The cantilever response is a result of multiple interaction forces (see Figure 3): The electrostatic force results from the

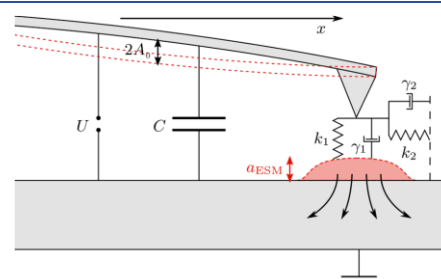


Figure 3. Model schematics. Cantilever oscillation is A . Voltage U is applied between tip and sample. Global and local capacitance C leads to electrostatic attraction. The tip is attached to the sample via contact stiffness k_1 and damping γ_1 . The surface is expected to oscillate with amplitude a_{ESM} (for example, because of a change in ionic concentration, as sketched by arrows).

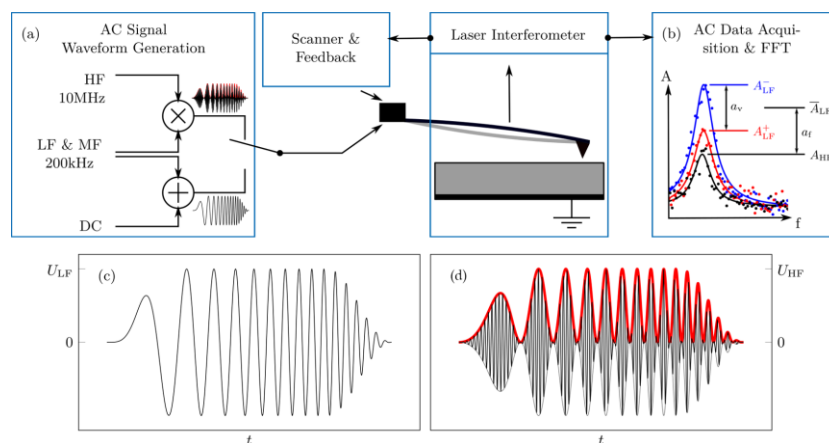


Figure 2. (a) Signal generation and experimental setup. The excitation signals are applied to the cantilever. (b) Oscillation is observed in frequency domain. Voltage vs time dependence of (c) low-frequency band excitation and (d) high-frequency sine amplitude modulated by the band excitation. Both signals are cropped by a window function to avoid edge effects. From the HF signal modulation marked in red, one can see that 100% amplitude modulation means that U_{MF} must be the half of U_{HF} . These signals are applied to lever one after another.

excitation voltage U applied to the capacitance C between lever and sample. An additional local electrostatic component occurs at the tip-sample interface. The local surface displacement $a_{\text{PFM/ESM}}$ introduces another force. The Kelvin-Voigt contact model is applied, providing vertical and lateral contact stiffness $k_{1,2}$ and damping factors $\gamma_{1,2}$.

The resonance spectrum obtained by the band excitation method fits well to the simple harmonic oscillator model^{1,14,39,40}

$$A(\omega) = \frac{\omega_0^2 A_0 / Q}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \left(\frac{\omega \omega_0}{Q}\right)^2}} \quad (1)$$

where ω_0 is the resonance frequency, Q the quality factor, A_0 the oscillation amplitude, and $A_d = A_0/Q$ the driving amplitude, which is caused by the forces mentioned above.

An appropriate cantilever oscillation model needs to be chosen for quantification of the surface displacement. Here, we use the Euler-Bernoulli equation in the frequency domain, where the amplitude A_0 at lever position x can be determined by^{21,38}

$$\frac{d^4 A_0}{dx^4} = \frac{3}{kl^3} \left(\frac{m_l}{l} (\omega^2 - i\eta\omega) A_0 + F \right) \quad (2)$$

Here, the cantilever parameters are stiffness k , length l , mass m_l , damping coefficient η , load q , and driving frequency ω . The acting forces F may be frequency dependent. After inserting boundary conditions, this results in the typical resonance behavior $A_0(x)$.

Please note that the lever bending and amplitude do not depend only on contact stiffness and oscillation frequency. The boundary conditions of acting forces within the differential eq 2 have significant impact onto the sensitivity and the amplitude to frequency correlation.²⁶ As a result, there are distinct amplitude correlations for each parameter setup. As the amplitude can rise or fall with increasing frequency, general predictions are difficult. Hence, the shown simulations are applicable to the measurements.

Numerical simulations were done by solving eq 2 with the same boundary conditions as used by Bradler et al.^{40,41} adopted to loads ($q = F$) and sample surface displacements ($d_1 = a_{\text{PFM/ESM}}$) that are being considered here. The lever displacement A_0 is fitted by eq 1 afterward. For the correlation analysis the contact stiffness k_1 is changed. For the compensation method, the boundary conditions were adjusted. In the Experimental Section, the simulations are used for quantification of the surface displacement.

The driving amplitude A_d is directly correlated to the driving forces and proportional to forces originating from sample acting on the probe.⁴¹ The simulations show a linear summation of global lever-sample electrostatic capacitive forces, local electrostatic tip-sample interactions and electro-mechanics at the tip-sample interface onto the resonance amplitude.

The electrostatic capacitive force is given by⁴²

$$F_{\text{elstat}} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U_i^2 = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (u_{0\omega} + u_{1\omega} + u_{2\omega}) \quad (3)$$

Here, z is the distance to sample, U_i is the time-dependent excitation signal, and $u_{n\omega}$ are its spectral components (n times excitation frequency). We call the excitation in resonance the low-frequency excitation signal

$$U_i^{\text{LF}} = U_{\text{LF}} \sin(\omega_{\text{LF}} t) + U_0 \quad (4)$$

which depends on alternating voltage amplitude U_{LF} with low-frequency ω_{LF} and resulting static voltage offset $U_0 = U_{\text{DC}}^{\text{E}} + U_{\text{CPD}}$ with bias voltage U_{DC}^{E} and contact potential difference U_{CPD} . Thus, the linear spectral dependence is given by

$$u_{1\omega}^{\text{LF}} = 2U_0 U_{\text{LF}} \sin(\omega_{\text{LF}} t) \quad (5)$$

This can be used to modulate the strength of both local and global electrostatics, which is interfering the desired signal in our case. The excitation frequency gets modulated near contact resonance frequency in band excitation. With this low-frequency excitation the 1ω case (first harmonic) is achieved.¹ The LF driving amplitude is $A_{\text{LF}}^{\text{E}} := A_d$ for U_{DC}^{E} .

Same can be done if one uses a high frequency excitation⁴³

$$U_i^{\text{HF}} = (U_{\text{HF}} + U_{\text{MF}} \sin(\omega_{\text{MF}} t)) \sin(\omega_{\text{HF}} t) + U_0 \quad (6)$$

U_{HF} is the high-frequency alternating voltage amplitude and U_{MF} the modulation amplitude. Here the modulation frequency $\omega_{\text{MF}} = \omega_{\text{LF}}$ is equal to the previous low frequency. Looking at contact resonance frequency, only terms linear to $\sin(\omega_{\text{LF}} t)$ apply:

$$u_{\omega_{\text{LF}}}^{\text{HF}} = 2U_{\text{MF}} \sin(\omega_{\text{LF}} t) (U_0 \sin(\omega_{\text{HF}} t) + U_{\text{HF}} \sin(\omega_{\text{HF}} t)^2) \quad (7)$$

Even in this case, the low-frequency transfer function dictates the acting oscillating force in resonance.⁴⁴ This means the cantilever is excited only by the amplitude modulation with its frequency sweeping through contact resonance. As the cantilever is oscillating at low modulation frequencies, the higher ω_{HF} terms get averaged over time. With the first term, this eliminates any influence of static voltage potential. With the second term, the high-frequency voltage amplitude amplifies the response oscillation with a factor of 1/2. For strong response signals and as a convention, we always use 100% amplitude modulation strength, $U_{\text{MF}} = U_{\text{HF}}/2$, as shown in Figure 2d. With everything put together (more detail in the Supporting Information A), the first harmonic spectral component is then given by the expression

$$u_{1\omega}^{\text{HF}} = \frac{1}{2} U_{\text{HF}}^2 \sin(\omega_{\text{LF}} t) \quad (8)$$

This results in the driving amplitude $A_{\text{HF}}^{\text{E}} := A_d$, oscillating at contact resonance frequency.

At this point, it should be noted that the electrostatic HF excitation of the cantilever is not affected by a DC bias voltage U_0 nor by the carrier HF oscillation frequency. The cantilever is actuated at resonance solely by the modulation frequency $\omega_{\text{MF}} = \omega_{\text{LF}}$ of the HF amplitude. For both LF and HF excitation, the oscillation is acquired in the LF BE range, and thus their transfer functions are identical. The essential idea of the compensating method described in this study is to match the electrostatic excitation strength of both the low-frequency band excitation and the high-frequency sine modulated by just this band-excitation signal. To match both forces, the following relation needs to hold

$$u_{1\omega}^{\text{LF}} = u_{1\omega}^{\text{HF}} \quad (9)$$

Experimentally, this is achieved by choosing the high-frequency carrier voltage amplitude to be

$$U_{\text{HF}} = 2\sqrt{U_{\text{LF}} U_0} \quad (10)$$

Now, electrostatic capacitive forces (local and global) match in both cases, whereas local dynamic mechanical displacements, as induced by piezoelectric force or electrochemical strain still contribute to the low- and high-frequency carrier response (e.g., 100 kHz vs 10 MHz) regime. Thus, if a frequency dependence of the local forces is crucial, the different low- and high-frequency contributions lead to a mismatch in the cantilever response of both cases.

4. RESPONSE AMPLITUDE QUANTIFICATION

4.1. Electrostatic Force. Our primary goal is the elimination of electrostatic forces for DC-biased measurements. In the low-frequency regime, we introduce the pure electrostatic driving amplitude as $a_{1\omega}^{\text{LF}} = A_{\text{LF}}(u_{1\omega}^{\text{LF}})$. A_{LF} is probed at two bias voltages U_{DC}^{\pm} symmetrically across $U_0 = 0$. For $U_0 = 0$, a DC bias voltage offset has to be determined first by voltage spectroscopy at several grid points to compensate for U_{CPD} .

In general, any tip-sample force acting on the response that is symmetric around U_0 for both LF probed voltages ($A_{\text{LF}}^{\pm} = A_{\text{LF}}^{\mp}$) can be compensated to zero by subtraction of both low-frequency responses:

$$a_v := A_{\text{LF}}^{-} - A_{\text{LF}}^{+} \quad (11)$$

This is the case for global and local electrostatic forces (linear in U_{DC} , see eq 5), as well as non-voltage-dependent contributions like changes in contact damping or contact contaminations. As contributions to a_v originate from the voltage dependence of response amplitude, we call this the voltage-related parameter.

Another method is to take the difference between the average value of both low-frequency responses and A_{HF} , which are equal in cases of pure electrostatics (see eq 10, $A_{\text{HF}} = A_{\text{LF}}^{\pm}$). For A_{HF} , the bias voltage is held constant $U_0 = 0$, as determined for LF excitation (however, this difference is independent of U_{CPD} , see Supporting Information B).

$$a_f := (A_{\text{LF}}^{-} + A_{\text{LF}}^{+})/2 - A_{\text{HF}} \quad (12)$$

a_f is zero as well in the case of electrostatic forces (see also Table 1). As the frequency dependence of amplitude response leads to contributions to a_f , we call this the frequency-related parameter.

See Supporting Information D for measurement of electrostatics only on SiO_2 .

4.2. Piezoresponse Force Microscopy. If there is a local voltage-dependent force acting on the probe, a_v quantifies its strength when changing from U_{DC}^{-} to U_{DC}^{+} . For example a

Table 1. Amplitude Values and Resulting Voltage- and Frequency-Related Parameters for Different Force Combinations

	(a) F_{elstat}	(b) PFM	(c) ESM
$d_1 =$	0	$a_{\text{PFM}}^{\text{LF}} = \text{const}$	$a_{\text{ESM}}(U_0)$
$A_{\text{LF}}^{\pm} =$	$a_{1\omega}^{\text{LF}}$	$a_{1\omega}^{\text{LF}} \pm a_{\text{PFM}}^{\text{LF}}$	$a_{1\omega}^{\text{LF}} \pm a_{\text{ESM}}^{\pm}$
$A_{\text{HF}} =$	$a_{1\omega}^{\text{LF}}$	$a_{1\omega}^{\text{LF}} + a_{\text{PFM}}^{\text{HF}}$	$a_{1\omega}^{\text{LF}}$
$a_v =$	0	$-2a_{\text{PFM}}^{\text{LF}}$	$-a_{\text{ESM}}^{-} - a_{\text{ESM}}^{+}$
$a_f =$	0	$-a_{\text{PFM}}^{\text{HF}}$	$(-a_{\text{ESM}}^{-} + a_{\text{ESM}}^{+})/2$

^aElectrostatics only. ^bPiezoelectrics and electrostatics. ^cElectrochemical strain and electrostatics. Typically, DC-biased measurements return A_{LF}^{\pm} , but reveal no information about the surface oscillation d_1 . Note that a_v and a_f solely depend on surface oscillation for those forces.

piezoelectric response $a_{\text{PFM}}^{\text{LF}}$ in the low frequency reversible regime, which means without reaching the coercive voltage and thus no polarization switching, is constant within the applied bias voltage range. This $a_{\text{PFM}}^{\text{LF}}$ would add to $A_{\text{LF}}^{\pm} = a_{1\omega}^{\text{LF}} + a_{\text{PFM}}^{\text{LF}}$ and with opposite sign to $A_{\text{LF}}^{\mp} = a_{1\omega}^{\text{LF}} - a_{\text{PFM}}^{\text{LF}}$ due to the phase difference of π , leading to the voltage-related parameter

$$a_v = -2a_{\text{PFM}}^{\text{LF}} \quad (13)$$

Note that this difference signal is sensitive to shifts in the contact potential difference U_{CPD} , which may result in offsets for different materials. Although for measuring the absolute value of a_v , knowledge of U_{CPD} is needed, shifts in this parameter can be determined without.

For a_f , the average low-frequency response amplitude value $\bar{A}_{\text{LF}} = (a_{1\omega}^{\text{LF}} + a_{\text{PFM}}^{\text{LF}} + a_{1\omega}^{\text{LF}} - a_{\text{PFM}}^{\text{LF}})/2 = a_{1\omega}^{\text{LF}}$ of both LF channels is taken to eliminate bias voltage dependencies. The modulation of the high-frequency PFM drives oscillation with $a_{\text{PFM}}^{\text{HF}}$. Together with electrostatics, the driving amplitude results in $A_{\text{HF}} = a_{1\omega}^{\text{LF}} + a_{\text{PFM}}^{\text{HF}}$. Therefore, the difference

$$a_f = \bar{A}_{\text{LF}} - (a_{1\omega}^{\text{LF}} + a_{\text{PFM}}^{\text{HF}}) = -a_{\text{PFM}}^{\text{HF}} \quad (14)$$

between the low- and high-frequency responses quantifies the PFM contribution at HF excitation (compare to Table 1). If the PFM response is frequency independent from LF to HF, then $a_{\text{PFM}}^{\text{HF}} = a_{\text{PFM}}^{\text{LF}}$, giving $a_v = 2a_f$. In case of a strong frequency dependence without any HF PFM response, a_f would then become zero.

4.3. Electrochemical Strain Microscopy. In ESM, the diffusion depth for low-excitation frequencies is high enough to cause measurable strain,¹¹ whereas for high frequencies diffusion depth and strain are significantly reduced.⁴⁶ Vegard strain is limited by chemical diffusion properties. With increasing AC-frequency Vegard strain decreases rapidly. The ambipolar transport of ions and electrons with electroneutrality as boundary condition is not fast enough to follow the high frequency field changes. Vegard displacement in case of high-frequency excitation (10 MHz) is expected to be on the order of 1% with regard to low-frequency excitation (200 kHz) for common cathode materials.⁴⁷ Roughly, the electrochemical strain is proportional to $\sqrt{1/\omega}$.²⁴ For electrochemically active samples, the applied field induces changes in the ion and electron concentration in a nonlinear manner. As the strength of electrochemical strain depends on the mobile ion and electron concentration,^{10,48} it is affected by the applied static field. The pure electrochemical response $a_{\text{ESM}}(U_0)$ thus is bias voltage-dependent itself.

This means an electrochemical strain response $a_{\text{ESM}}^{\pm} := a_{\text{ESM}}(U_{\text{DC}}^{\pm} + U_{\text{CPD}})$ would add to $A_{\text{LF}}^{\pm} = a_{1\omega}^{\text{LF}} \pm a_{\text{ESM}}^{\pm}$, but has negligible contribution to $A_{\text{HF}} \approx a_{1\omega}^{\text{LF}} + 0 = a_{1\omega}^{\text{LF}}$.

The voltage-related parameter is the difference of both ESM contributions at U_{DC}^{\pm}

$$a_v = -a_{\text{ESM}}^{-} - a_{\text{ESM}}^{+} \quad (15)$$

and determines twice the mean value of strain.

The frequency-related parameter is the average ESM contribution for the voltages U_{DC}^{\pm}

$$a_f = (-a_{\text{ESM}}^{-} + a_{\text{ESM}}^{+})/2 \quad (16)$$

and determines the susceptibility of strain to the bias voltage. The strain amplitudes calculate to $a_{\text{ESM}}^{\pm} = -a_v/2 \pm a_f$.

Table 1 summarizes the relation between local surface displacement $a_{\text{PFM/ESM}}$ and parameters a_v and a_f . For pure

electrostatics (Table 1a) there is no surface displacement, thus A_{LF}^+ and A_{HF} are equal to the electrostatic driving amplitude. In the case of PFM (Table 1b) the local displacement a_{PFM}^{LF} is independent from U_0 , thus the voltage-related parameter is proportional to a_{PFM}^{LF} and the frequency-related parameter is equal to the HF PFM contribution. In case of ESM (Table 1c) the local surface displacement $a_{ESM}(U_0)$ is voltage- and frequency-dependent with the parameters a_v and a_f .

5. DISCUSSION OF RESULTS

5.1. Piezoelectric Contribution on LICGC. Measurements depicted in Figure 4 were performed on LICGC

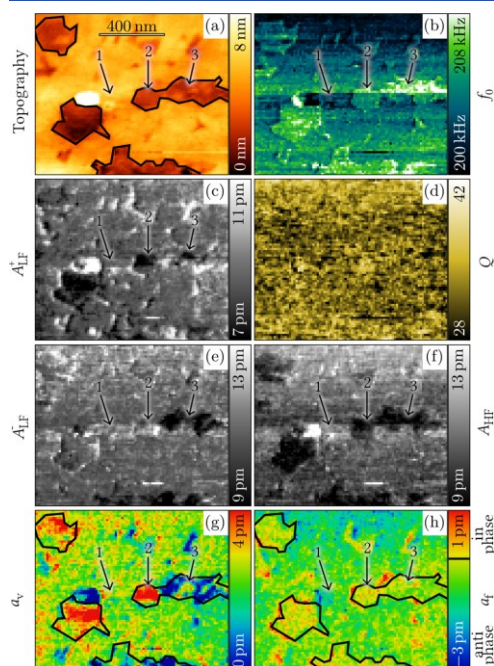


Figure 4. (a) AFM topography image of LICGC. A grown 20 nm high Li particle is also visible as a bright spot.⁴⁹ (b) Resonance frequency. (c) A_{LF}^+ . (d) Quality factor. (e) A_{LF}^- . (f) A_{HF} . Difference channels (g) a_v and (h) a_f (arrow 1) small Li wear track, and (arrows 2, 3) two different polarized $AlPO_4$ domains. For better visibility, the $AlPO_4$ foreign phase is outlined from the surrounding LAGTPO phase.

(lithium ion conducting glass ceramics) from Ohara Inc.⁵⁰ The material is of interest as solid Lithium ion electrolyte for battery applications.^{5,8,9,45,49,51–53} It mainly consists of two different phases.⁸ One being $Li_xAl_xGe_yTi_{2-x-y}P_3O_{12}$ (LAGTPO), the ionic conductive phase. The other one is the piezoelectric $AlPO_4$ phase, easily identifiable in the topography as 2–3 nm lower (dark) areas (in Figure 4a). Both phases are electronically insulating. In the following, we apply our method on the piezoelectric phase of LICGC.

The low-frequency excitation was driven from 120 to 240 kHz with $U_{AC} = 1.5$ V and $U_{DC} = \pm 2$ V. The small resonance frequency variations of around 7 kHz (Figure 4b) are due to

the overall flat surface and mainly reflect the different contact stiffness of the two phases. A small amount of wear (arrow 1) from a Li metal particle (left from arrow 1 in Figure 4a) between the tip and surface also has a slight effect on the resonance frequency as well as on the resonance amplitudes in the scan direction behind the particle (right side, Figure 4c, e, f), but no effect on a_v and a_f .

Conventional DC-biased ESM responses are given by A_{LF}^+ in Figure 4c, e. The contact potential (-0.5 V) is biased to zero on the Li metal particle. Both a_v and a_f are zero on the particle. The Li metal particle is separated from LICGC by a resistive layer⁵⁴ and the electric field strength below the particle is low, as it lacks tip enhancement. Therefore, only electrostatics occur.

The A_{HF} amplitude on the $AlPO_4$ domains is reduced compared to the LAGTPO phase (see arrows 1 and 2 in Figure 4f), possibly because of increased contact stiffness compared to the increased f_0 (Figure 4b). There are no domains visible in A_{HF} . The amplitudes A_{LF}^+ on differently polarized $AlPO_4$ domains (arrows 2 and 3) depend on the bias voltage applied. However, the three excitation modes applied make a conclusion about the driving amplitudes possible. The a_v and a_f signals show different contrast formation: as we would expect for piezoelectric forces from local ferroelectric domains, we observe a strong electromechanical response a_v in some areas of the $AlPO_4$ phase compared to the surrounding LAGTPO phase (Figure 4g). Being correlated to the piezoelectric polarization, a_v may eventually be zero. According to Section 4.2, a_f on the $AlPO_4$ phase being zero (Figure 4h) means the piezoelectric surface displacement is significantly reduced in the high-frequency regime (eq 12). Thus, the piezoelectric effect on $AlPO_4$ shows strong frequency dependence between 200 kHz and 10 MHz (compared to $LiNbO_3$ in Supporting Information D).

On the LAGTPO phase, a homogeneous but nonzero a_v value is observed, because of the noncompensated contact potential and the frequency-related parameter a_f is zero. This indicates the absence of an electromechanical surface displacement.

Figure 5 shows the resonance amplitude versus resonance frequency for the $AlPO_4$ phase only. For comparison, a numerical simulation was done according to eq 2 with 225 μ m cantilever length, 17 μ m lever height, 44 μ m lever width, 0.2 N/m lever stiffness, 14 ng lever mass, 5 ng tip mass, and realistic damping values that fit well to the measured quality factors. A small angle of 0.1 rad between sample and the tilted lever was also considered. By varying the contact stiffness around roughly 100 N/m, the contact resonance frequency resides within the measured range. To simulate the response behavior, different force contributions and combinations according to Table 1a, b are used, respectively. Using a surface displacement of $a_{PFM}^{LF} = 4$ pm/V U_{AC} , which is on the order of the piezoelectric coefficient of $AlPO_4$ (≈ 4 pm/V),⁵⁵ the resultant simulated amplitude response behavior of the $AlPO_4$ phase plotted in Figure 5 fits well to the measured amplitude response and a_v values.

5.2. Electrochemical Contribution on $Cu_2Mo_6S_8$. The following experiment uses this effect to quantify electrochemical contribution on $Cu_2Mo_6S_8$, a Chevrel phase,^{32,56,57} with Cu ions and electrons as mobile species. In the presence of an electric field, reversible de- and intercalation^{35,57,58} of copper lead to roughly 40 pm variation of unit cell size in two different crystallographic orientations.^{34,59,60} Electrochemical

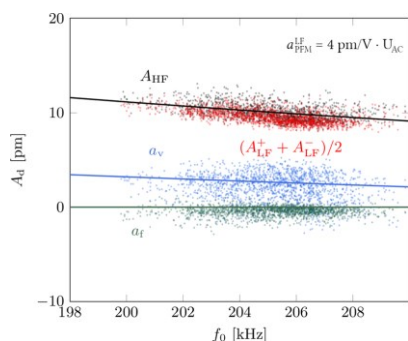


Figure 5. Resonance amplitude versus resonance frequency on the AlPO_4 phase from measurement depicted in Figure 4. High-frequency response in black dots and mean values for the low-frequency response in red. Difference signals a_v and a_f are in blue and green dots. The solid curves have been numerically calculated (see the text for details).

strain also depends on grain size and crystallographic orientations.⁶¹

$\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ was synthesized by stoichiometric reaction of the elements (molybdenum-powder: $\geq 99.7\%$, Riedel-de Haen; copper-powder: $\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich; sulfur: $\geq 99.99\%$, Sigma-Aldrich) in a similar way as described by Dudley et al.³³ The mixture was sealed in a silica tube under vacuum and heated to 1273 K with a rate of 0.7 K/min. After 3 days at 1273 K, the sealed tube was quenched in water and the resulting $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ powder was finely ground and cold-pressed under argon. It has an ionic conductivity of about $0.02/\Omega \text{ cm}^{33}$ and a Cu chemical diffusion coefficient of about $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.⁶² Electrical contact resistance was determined to be approximately in the range of $1 \times 10^8 \Omega$.

A typical result is shown in Figure 6. Excitation was driven from 80 kHz to 280 kHz with $U_{AC} = 1.5 \text{ V}$, $U_{DC} = \pm 2 \text{ V}$ and

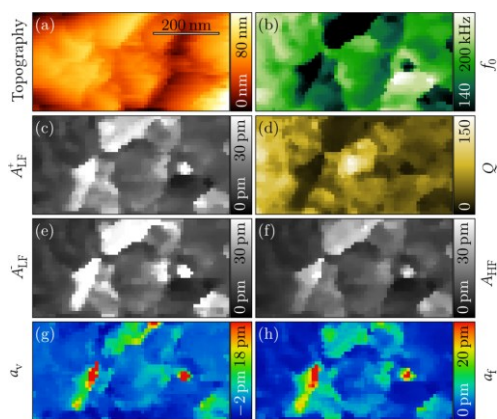


Figure 6. ESM on $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$. (a) Topography. (b) f_0 . (c) A_{LF}^+ . (d) Quality factor. (e) A_{LF}^- . (f) A_{HF} . For the difference images, (g) a_v shows the average electrochemical strain and (h) a_f shows its susceptibility to bias voltage, quantitatively.

$U_{CPD} = -1.25 \text{ V}$. The topography shows a peak–valley surface roughness in the range of 80 nm and resonance frequency varies in a large range of about 60 kHz. The measured local response is reduced from the LF to HF regime, therefore $a_f \neq 0$. A frequency-dependent local displacement is observed. As $a_v \neq 0$, a voltage-dependent local displacement is also observed. Both are in the range of about 20 pm, indicating the displacement changes from -15 pm at -2 V to 5 pm at 2 V (see error analysis in Supporting Information C). This is on the order of the expected frequency-dependent electrochemical response on $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$.³⁴

The electrostatic contribution given by A_{HF} is approximately 3 times larger than the ESM contribution given by $a_{v,f}$. This shows that electrostatics prevail in the excitation of the lever.

Further experiments have shown no influence on response behavior by changing the sequence or time scale between excitation modes (from at least 20 ms up to 1 s). Because of that, no remanence behavior is considered to interfere with this compensation method. The compensated difference signals a_v and a_f show an electrochemical response that is one decade lower than a conventional remanence measurement but show similar qualitative features.⁸

For quantification of the Vegard strain, numerical simulations were done according to eq 2, with the same system parameters as for Figure 5, but different forces (Table 1a, c) and damping factors. An ESM surface displacement is kept constant $a_{ESM}^+ = (15 \pm 1.5) \text{ pm}$ and $a_{ESM}^- = (5 \pm 1.5) \text{ pm}$ (proposed range of a few pm) within LF excitation and zero for HF excitation. The result is shown in Figure 7. The

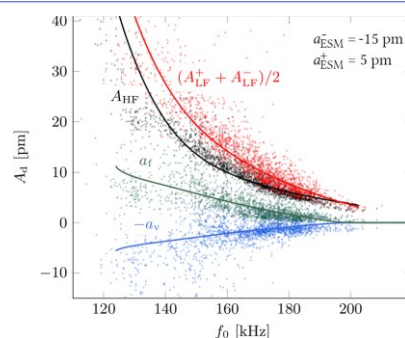


Figure 7. Mechanical correlation of resonance amplitude and frequency from changes in contact stiffness on $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$. The parameter a_f is nonzero. The slope originates from contact mechanics and is not to be confused with a possible frequency dependence of strain. Solid lines are simulated, dots are measured. High-frequency response in black, average value for low-frequency response in red, pure electromechanics a_v (negative for better visibility) in blue, and a_f in green.

cantilever oscillation model predicts a dominant resonance amplitude to frequency correlation, due to the influence of contact stiffness on bending amplitude (even for BE). As such, also the properties a_v and a_f follow the predicted, weaker correlation for a_{ESM} only (see Figure 7). Therefore, the major contrast in Figure 6c, e–h arises from changes in contact stiffness. Also note the difference between A_{LF}^+ and A_{HF} , which results from the strong LF to HF frequency dependence of ESM.

6. CONCLUSION

We developed a new experimental technique for quantitatively determining nanoscale frequency-dependent electromechanical responses of piezoelectric materials (for use in PFM) and mixed ion-electron conductors (for use in ESM). To this end, the AFM cantilever is subsequently excited in two different frequency regimes. More specifically, by employing the band excitation method, the cantilever is first excited by a DC biased low frequency AC voltage followed by an amplitude-modulated high-frequency signal. By subtracting the responses in the different frequency regimes, we are able to separate the electrostatic forces acting between the cantilever and the substrate from the local electromechanical forces at the tip-sample contact. This removal of the capacitive contribution by calculation makes the quantitative determination of electromechanical displacements possible. Furthermore, contributions from local nonelectrical contact mechanics and topographical cross-talk can be eliminated by using a Kelvin-Voigt model for the tip-sample contact.

Using this technique, the analysis of the electromechanical response was demonstrated on two battery materials. In the case of PFM, the piezoelectric response is quantified by a_v for LF and by the frequency-related parameter a_f for HF, whereas both parameters are independent from bias voltage. In the case of ESM, the average Vegard response is quantified by the voltage related parameter a_v and its susceptibility to bias voltage by a_f .

On a lithium-ion-conducting glass ceramic (LICGC), we were able to unambiguously distinguish between the ion-conducting LAGTPO phase and the piezoelectric AlPO_4 impurity phase. The latter phase is an ideal archetype for our studies because of its uniform contact stiffness and contact resonance values. The determined piezoelectric LF response is on the order of 4 pm/V, which is in good quantitative agreement with the piezoelectric coefficient that is reported in literature for AlPO_4 . The frequency-related parameter is zero, which indicates a strong frequency dependence of the piezoelectric response of AlPO_4 from approximately 200 kHz to 10 MHz.

Our measurements on the mixed conductor (Cu ions and electrons) $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ clearly reveal contributions to the voltage related a_v and the frequency-related a_f that are caused by electrochemical strain. Both measured components show a strong frequency dependence that is caused by a wide range of contact stiffness. The corresponding electrochemical responses for both contributions, which is almost constant for the probed frequency range from 125 to 200 kHz, are on the order of -15 pm (-2 V) to 5 pm (2 V), which can be determined using numerical simulations. Here, the frequency-related parameter is clearly nonzero because of the frequency dependence of the Vegard strain.

The analysis of electromechanical response was demonstrated on an ion-conducting and piezoelectric material (LICGC) as well as on a mixed-conducting Chevrel phase. Such ion-conducting and mixed-conducting materials are of general interest for application in batteries. Our results for these materials demonstrate that capacitive cantilever forces and local contact mechanics can be reliably separated from local displacements. Also the frequency dependence (for PFM) and voltage dependence (for ESM) of the displacements can be quantified. Although conventional techniques rely on certain diffusion models that have to be assumed a priori,

our new approach opens the possibility for a direct quantification of electrochemically induced strain on the nanoscale.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.0c00989>.

In-detail theoretical deduction of LF and HF electrostatic response matching condition, impact of U_{CPD} changes onto a_b , error analysis for Figure 6, and additional measurements on SiO_2 and periodically poled LiNbO_3 (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Sebastian Badur — Institute of Applied Physics, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen 35392, Germany; orcid.org/0000-0002-8333-3913; Email: seba@physik.jlug.de

Authors

Diemo Renz — Department of Chemistry, Philipps-Universität Marburg, Marburg 35032, Germany

Thomas Göddenhenrich — Institute of Applied Physics, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen 35392, Germany

Daniel Ebeling — Institute of Applied Physics, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen 35392, Germany; orcid.org/0000-0001-5829-170X

Bernhard Roling — Department of Chemistry, Philipps-Universität Marburg, Marburg 35032, Germany; orcid.org/0000-0001-7383-1495

André Schirmeisen — Institute of Applied Physics, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen 35392, Germany

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.0c00989>

Funding

Prof. Schirmeisen received funding from the Deutsche Forschungsgemeinschaft grant Schi619/14. Prof. Roling received funding from the Deutsche Forschungsgemeinschaft grant Ro1213/14-1.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ REFERENCES

- (1) Harnagea, C.; Alexe, M.; Hesse, D.; Pignolet, A. Contact resonances in voltage-modulated force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 338–340.
- (2) Kalinin, S. V.; Rar, A.; Jesse, S. A decade of piezoresponse force microscopy: progress, challenges, and opportunities. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **2006**, *53*, 2226–2252.
- (3) Balke, N.; Jesse, S.; Morozovska, A. N.; Eliseev, E.; Chung, D. W.; Kim, Y.; Adamczyk, L.; García, R. E.; Dudney, N.; Kalinin, S. V. Nanoscale mapping of ion diffusion in a lithium-ion battery cathode. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 749–754.
- (4) Balke, N.; Jesse, S.; Kim, Y.; Adamczyk, L.; Ivanov, I. N.; Dudney, N. J.; Kalinin, S. V. Decoupling electrochemical reaction and diffusion processes in ionically-conductive solids on the nanometer scale. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7349–7357.
- (5) Kalinin, S.; Balke, N.; Jesse, S.; Tselev, A.; Kumar, A.; Arruda, T. M.; Guo, S.; Proksch, R. Li-ion dynamics and reactivity on the nanoscale. *Mater. Today* **2011**, *14*, 548–558.

- (6) Balke, N.; Jesse, S.; Yu, P.; Carmichael, B.; Kalinin, S. V.; Tselev, A. Quantification of surface displacements and electromechanical phenomena via dynamic atomic force microscopy. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 425707.
- (7) Balke, N.; Jesse, S.; Carmichael, B.; Okatan, M. B.; Kravchenko, I. I.; Kalinin, S. V.; Tselev, A. Quantification of in-contact probe-sample electrostatic forces with dynamic atomic force microscopy. *Nanotechnology* **2017**, *28*, 065704.
- (8) Seol, D.; Seo, H.; Jesse, S.; Kim, Y. Nanoscale mapping of electromechanical response in ionic conductive ceramics with piezoelectric inclusions. *J. Appl. Phys.* **2015**, *118*, 072014.
- (9) Lushta, V.; Bradler, S.; Roling, B.; Schirmeisen, A. Correlation between drive amplitude and resonance frequency in electrochemical strain microscopy: Influence of electrostatic forces. *J. Appl. Phys.* **2017**, *121*, 224302.
- (10) Jesse, S.; Kumar, A.; Arruda, T. M.; Kim, Y.; Kalinin, S. V.; Ciucci, F. Electrochemical strain microscopy: Probing ionic and electrochemical phenomena in solids at the nanometer level. *MRS Bull.* **2012**, *37*, 651–658.
- (11) Kalinin, S. V.; Kumar, A.; Balke, N.; McCorkle, M.; Guo, S.; Arruda, T.; Jesse, S. ESM of Ionic and Electrochemical Phenomena on the Nanoscale. *Adv. Mater. Proc.* **2011**, *169*, 30–34.
- (12) Proksch, R. Electrochemical strain microscopy of silica glasses. *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, 066804.
- (13) Kalinin, S. V.; Bonnell, D. A. Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *65*, 125408.
- (14) Jesse, S.; Mirman, B.; Kalinin, S. V. Resonance enhancement in piezoresponse force microscopy: Mapping electromechanical activity, contact stiffness, and Q factor. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 022906.
- (15) Rabe, U.; Janser, K.; Arnold, W. Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers: Theory and experiment. *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 3281–3293.
- (16) Yamanaka, K.; Nakano, S. Quantitative elasticity evaluation by contact resonance in an atomic force microscope. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **1998**, *66*, S313–S317.
- (17) Rodriguez, B. J.; Callahan, C.; Kalinin, S. V.; Proksch, R. Dual-frequency resonance-tracking atomic force microscopy. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 475504.
- (18) Gannepalli, A.; Yablon, D. G.; Tsou, A. H.; Proksch, R. Mapping nanoscale elasticity and dissipation using dual frequency contact resonance AFM. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 355705.
- (19) Jesse, S.; Kalinin, S. V.; Proksch, R.; Baddorf, A. P.; Rodriguez, B. J. The band excitation method in scanning probe microscopy for rapid mapping of energy dissipation on the nanoscale. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 435503.
- (20) Jesse, S.; Kalinin, S. V. Band excitation in scanning probe microscopy: sines of change. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, *44*, 464006.
- (21) Jesse, S.; Baddorf, A. P.; Kalinin, S. V. Dynamic behaviour in piezoresponse force microscopy. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1615.
- (22) Collins, L.; Liu, Y.; Ovchinnikova, O. S.; Proksch, R. Quantitative electromechanical atomic force microscopy. *ACS Nano* **2019**, *13*, 8055–8066.
- (23) Proksch, R.; Balke, N.; Jesse, S.; Kalinin, S. Electrochemical Strain Microscopy of Li-ion Conductive Materials for Energy Generation and Storage. *Asylum Research ESM App Note 21* **2011**, 1–6.
- (24) Morozovska, A. N.; Eliseev, E. A.; Balke, N.; Kalinin, S. V. Local probing of ionic diffusion by electrochemical strain microscopy: Spatial resolution and signal formation mechanisms. *J. Appl. Phys. (Melville, NY, U. S.)* **2010**, *108*, 053712–053712.
- (25) Alikin, D.; Romanyuk, K.; Slautin, B.; Rosato, D.; Shur, V. Y.; Kholkin, A. Quantitative characterization of the ionic mobility and concentration in Li-battery cathodes via low frequency electrochemical strain microscopy. *Nanoscale* **2018**, *10*, 2503–2511.
- (26) Bradler, S.; Kachel, S. R.; Schirmeisen, A.; Roling, B. A theoretical model for the cantilever motion in contact-resonance atomic force microscopy and its application to phase calibration in piezoresponse force and electrochemical strain microscopy. *J. Appl. Phys.* **2016**, *120*, 165107.
- (27) McClelland, G. M.; Erlandsson, R.; Chiang, S. *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*; Springer, 1987; pp 1307–1314.
- (28) Fu, J. Superionic conductivity of glass-ceramics in the system Li₂O-Al₂O₃-TiO₂-P₂O₅. *Solid State Ionics* **1997**, *96*, 195–200.
- (29) Hao, H.; Cui, J.; Chen, C.; Pan, L.; Hu, J.; Hu, X. Oxygen adsorption properties of YBaCo₄O₇-type compounds. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 631–637.
- (30) Mertens, A.; Yu, S.; Schön, N.; Gunduz, D. C.; Tempel, H.; Schierholz, R.; Hausen, F.; Kungl, H.; Granwehr, J.; Eichel, R.-A. Superionic bulk conductivity in Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ solid electrolyte. *Solid State Ionics* **2017**, *309*, 180–186.
- (31) Saha, P.; Jampani, P. H.; Datta, M. K.; Okoli, C. U.; Manivannan, A.; Kumta, P. N. A convenient approach to Mo₆S₈ Chevrel phase cathode for rechargeable magnesium battery. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A593–A598.
- (32) Gocke, E.; Schramm, W.; Dolscheid, P.; Schöllhorn, R. Molybdenum cluster chalcogenides Mo₆ × 8: Electrochemical intercalation of closed shell ions Zn²⁺, Cd²⁺, and Na. *J. Solid State Chem.* **1987**, *70*, 71–81.
- (33) Dudley, G. J.; Cheung, K. Y.; Steele, B. C. H. Solid-state electrochemical studies of the mixed conductor Cu_xMo₆S₈. I. Partial copper ion conductivity and chemical diffusion. *J. Solid State Chem.* **1980**, *32*, 259–267.
- (34) Levi, E.; Gofer, Y.; Vestfried, Y.; Lancry, E.; Aurbach, D. Cu₂Mo₆S₈ chevrel phase, a promising cathode material for new rechargeable Mg batteries: A mechanically induced chemical reaction. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2767–2773.
- (35) Inoue, T.; Yamase, T. Electrochemical Redox Intercalation of Copper (I) Cation for Cu x Mo₆S₈ Superconductor Accompanied with a Reversible Structure Change. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 3367–3372.
- (36) Saha, P.; Jampani, P. H.; Datta, M. K.; Hong, D.; Gattu, B.; Patel, P.; Kadakia, K. S.; Manivannan, A.; Kumta, P. N. A rapid solid-state synthesis of electrochemically active Chevrel phases (Mo₆T₈; T = S, Se) for rechargeable magnesium batteries. *Nano Res.* **2017**, *10*, 4415–4435.
- (37) Li, J.; Li, J.-F.; Yu, Q.; Chen, Q. N.; Xie, S. Strain-based scanning probe microscopies for functional materials, biological structures, and electrochemical systems. *Journal of Materiomics* **2015**, *1*, 3–21.
- (38) Rabe, U. *Applied Scanning Probe Methods II*; Springer, 2006; pp 37–90.
- (39) Proksch, R.; Kalinin, S. *Piezoresponse Force Microscopy with Asylum Research AFMs PFM App Note*; Oxford Instruments, 2008; pp 1–24.
- (40) Bradler, S.; Schirmeisen, A.; Roling, B. Piezoresponse force and electrochemical strain microscopy in dual AC resonance tracking mode: Analysis of tracking errors. *J. Appl. Phys.* **2018**, *123*, 035106.
- (41) Bradler, S.; Schirmeisen, A.; Roling, B. Amplitude quantification in contact-resonance-based voltage-modulated force spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **2017**, *122*, 065106.
- (42) Harnagea, C.; Pignolet, A.; Alexe, M.; Hesse, D. Higher-order electromechanical response of thin films by contact resonance piezoresponse force microscopy. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **2006**, *53*, 2309–2322.
- (43) Umeda, K.-i.; Kobayashi, K.; Matsushige, K.; Yamada, H. Direct actuation of cantilever in aqueous solutions by electrostatic force using high-frequency electric fields. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 123112.
- (44) Yokoyama, H.; Jeffery, M. J.; Inoue, T. Heterodyne force-detection for high frequency local dielectric spectroscopy by scanning Maxwell stress microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L1845.
- (45) Cheng, Z. Y.; Bharti, V.; Xu, T. B.; Xu, H.; Mai, T.; Zhang, Q. M. Electrostrictive poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers. *Sens. Actuators, A* **2001**, *90*, 138–147.

- (46) Morozovska, A. N.; Eliseev, E. A.; Bravina, S. L.; Ciucci, F.; Svechnikov, G. S.; Chen, L.-Q.; Kalinin, S. V. Frequency dependent dynamical electromechanical response of mixed ionic-electronic conductors. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 014107.
- (47) Tselev, A.; Morozovska, A. N.; Udod, A.; Eliseev, E. A.; Kalinin, S. V. Self-consistent modeling of electrochemical strain microscopy of solid electrolytes. *Nanotechnology* **2014**, *25*, 445701.
- (48) Alikin, D. O.; Ievlev, A. V.; Luchkin, S. Y.; Turygin, A. P.; Shur, V. Y.; Kalinin, S. V.; Kholkin, A. L. Characterization of LiMn₂O₄ cathodes by electrochemical strain microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 113106.
- (49) Arruda, T. M.; Kumar, A.; Kalinin, S. V.; Jesse, S. Mapping irreversible electrochemical processes on the nanoscale: ionic phenomena in Li ion conductive glass ceramics. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4161–4167.
- (50) Nakajima, K.; Katoh, T.; Inda, Y.; Hoffman, B. *Lithium Ion Conductive Glass Ceramics: Properties and Application in Lithium Metal Batteries*; Ohara Corp: Rancho Santa Margarita, 2010; pp 7–14.
- (51) Arruda, T. M.; Kumar, A.; Kalinin, S. V.; Jesse, S. The partially reversible formation of Li-metal particles on a solid Li electrolyte: applications toward nanobatteries. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 325402.
- (52) Kumar, A.; Chen, C.; Arruda, T. M.; Jesse, S.; Ciucci, F.; Kalinin, S. V. Frequency spectroscopy of irreversible electrochemical nucleation kinetics on the nanoscale. *Nanoscale* **2013**, *5*, 11964–11970.
- (53) Kumar, A.; Arruda, T. M.; Tselev, A.; Ivanov, I. N.; Lawton, J. S.; Zawodzinski, T. A.; Butyaev, O.; Zayats, S.; Jesse, S.; Kalinin, S. V. Nanometer-scale mapping of irreversible electrochemical nucleation processes on solid Li-ion electrolytes. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1621.
- (54) Kruempelmann, J.; Reinhardt, H.; Yada, C.; Rosciano, F.; Hampp, N.; Roling, B. AFM tip-induced metal particle formation on laser-structured and on unstructured surfaces of solid-state ion conductors. *Solid State Ionics* **2013**, *234*, 46–50.
- (55) Defregger, S.; Engel, G.; Krempel, P. The Temperature Dependence of the Optical Second Harmonic Generation Coefficient d₁₁ of Quartz Homeotypic AlPO₄ (Berlinite). *Phys. Status Solidi B* **1990**, *162*, 311–319.
- (56) Tarascon, J.; Waszczak, J.; Hull, G., Jr.; DiSalvo, F.; Blitzer, L. Synthesis and physical properties of new superconducting Chevrel phases Hg_xMo₆S₈. *Solid State Commun.* **1983**, *47*, 973–979.
- (57) Mitelman, A.; Levi, M.; Lancry, E.; Levi, E.; Aurbach, D. New cathode materials for rechargeable Mg batteries: fast Mg ion transport and reversible copper extrusion in Cu_yMo₆S₈ compounds. *Chem. Commun.* **2007**, 4212–4214.
- (58) Choi, S.-H.; Kim, J.-S.; Woo, S.-G.; Cho, W.; Choi, S. Y.; Choi, J.; Lee, K.-T.; Park, M.-S.; Kim, Y.-J. Role of Cu in Mo₆S₈ and Cu mixture cathodes for magnesium ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 7016–7024.
- (59) Yvon, K.; Paoli, A.; Flükiger, R.; Chevrel, R. Positional disorder and non-stoichiometry in Cu_{2-x}Mo₃S₄ compounds. I. Single-crystal studies of Cu_{2-x}Mo₃S₄ (x = 1.1, 0.62, 0.53, 0.17) at room temperature. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1977**, *33*, 3066–3072.
- (60) Taniguchi, M.; Wakihara, M.; Basu, S. K. Oxidation of copper chevrel phase Cu₂Mo₆S_{8-y}. *Solid State Ionics* **1989**, *32*, 273–277.
- (61) Chung, D.-W.; Balke, N.; Kalinin, S. V.; García, R. E. Virtual electrochemical strain microscopy of polycrystalline LiCoO₂ films. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1083–A1089.
- (62) Cheung, K. Y. *thermodynamic and ionic transport properties of ternary molybdenum sulphides*; Thesis, Imperial College London, 1978; p 83.

A1.2) Veröffentlichung 1 - SI

Supporting Information

Voltage- and Frequency-Based Separation of Nanoscale Electromechanical and Electrostatic Forces in Contact Resonance Force Microscopy: Implications for the Analysis of Battery Materials

Sebastian Badur,^{*1} Diemo Renz,² Thomas Göddenhenrich,¹ Daniel Ebeling,¹
Bernhard Roling,² and André Schirmeisen¹

July 13, 2020

1) Institute of Applied Physics, Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen, Germany

2) Department of Chemistry, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg, Germany

* Corresponding author, seba@physik.jlug.de

Supporting Information A

The cantilever is mainly driven by global electrostatics. The electrostatic force is composed from the capacitance gradient $\frac{\partial C}{\partial z}$ and the square of applied voltage U_t^2 :

$$F_{\text{elstat}} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U_t^2 \quad (3)$$

Here, the capacitance gradient is not considered further. Apart from that, in contact resonance only terms that are linear ($u_{1\omega}$) in $\sin(\omega t)$ apply. For LF the electrostatic voltage contribution for contact resonance frequency is well known to be

$$u_{1\omega}^{\text{LF}} = 2U_0 U_{\text{LF}} \sin(\omega_{\text{LF}} t), \quad (5)$$

which depends on the static voltage term $U_0 = U_{\text{DC}} \pm U_{\text{CPD}}$ with a bias voltage U_{DC} and a possible contact potential difference U_{CPD} and the applied LF amplitude U_{LF} .

The time-dependent HF excitation signal consists of the high frequency amplitude U_{HF} , modulation $U_{\text{MF}} \sin(\omega_{\text{MF}} t)$ and static voltage term U_0 :

$$U_t^{\text{HF}} = ((U_{\text{HF}} + U_{\text{MF}} \sin(\omega_{\text{MF}} t)) \sin(\omega_{\text{HF}} t) + U_0 \quad (6)$$

For electrostatic force it is needed to the power of 2:

$$\begin{aligned} (U_t^{\text{HF}})^2 &= U_0^2 + 2U_{\text{HF}}U_0 \sin(\omega_{\text{HF}} t) + U_{\text{HF}}^2 \sin^2(\omega_{\text{HF}} t) + 2U_{\text{MF}}U_0 \sin(\omega_{\text{HF}} t) \sin(\omega_{\text{MF}} t) \\ &\quad + 2U_{\text{HF}}U_{\text{MF}} \sin(\omega_{\text{HF}} t) \sin(\omega_{\text{MF}} t) + U_{\text{MF}}^2 \sin^2(\omega_{\text{MF}} t) \end{aligned} \quad (6.1)$$

Those terms that contribute to contact resonance oscillation (about ω_{LF}), are linear in $\sin(\omega_{\text{LF}} t)$. Thus, with $\omega_{\text{LF}} = \omega_{\text{MF}}$ only these terms are:

$$u_{\omega_{\text{LF}} t}^{\text{HF}} = \sin(\omega_{\text{LF}} t) [2U_{\text{MF}}U_0 \sin(\omega_{\text{HF}} t) + 2U_{\text{HF}}U_{\text{MF}} \sin(\omega_{\text{HF}} t)^2] \quad (7.1)$$

$$= 2U_{\text{MF}} \sin(\omega_{\text{LF}} t) [U_0 \sin(\omega_{\text{HF}} t) + U_{\text{HF}} \sin(\omega_{\text{HF}} t)^2] \quad (7)$$

This is the (HF) time-dependent voltage cantilever contribution onto contact resonance for HF excitation. HF electrical signals are also applied on the tip-sample interface, which can lead to additional local forces (e.g. PFM response). However, the cantilever oscillates at contact resonance frequency, which resides in the LF-band, which leads to *averaging* of HF terms. With this, the LF (1ω) voltage excitation in contact resonance reduces to

$$u_{1\omega}^{\text{HF}} = \overline{u_{\omega_{\text{LF}} t}^{\text{HF}}} = 2U_{\text{MF}} \sin(\omega_{\text{LF}} t) \left[\underbrace{U_0 \overline{\sin(\omega_{\text{HF}} t)}}_{=0} + U_{\text{HF}} \underbrace{\overline{\sin(\omega_{\text{HF}} t)^2}}_{=1/2} \right] \quad (8.1)$$

$$= 2U_{\text{MF}} \frac{U_{\text{HF}}}{2} \sin(\omega_{\text{LF}} t) \quad (8.2)$$

Note, that now the static voltage term U_0 is gone, which means there is no more influence of contact potential difference in the electrostatic HF-excitation. In experiments, as a convention we always choose 100% modulation $U_{\text{MF}} = \frac{1}{2}U_{\text{HF}}$:

$$u_{1\omega}^{\text{HF}} = \frac{U_{\text{HF}}^2}{2} \sin(\omega_{\text{LF}} t). \quad (8)$$

We like to mention, that $U_{\text{HF}}^2/2 = (U_{\text{HF}}/\sqrt{2})^2 = (U_{\text{HF}}^{\text{RMS}})^2$ is the Root Mean Square HF amplitude to the power of 2. Now, we apply the matching condition $u_{1\omega}^{\text{LF}} = u_{1\omega}^{\text{HF}}$ of the method described in the paper:

$$2U_0 U_{\text{LF}} \sin(\omega_{\text{LF}} t) = \frac{U_{\text{HF}}^2}{2} \sin(\omega_{\text{LF}} t) \quad (9.1)$$

$$\Rightarrow U_{\text{HF}} = 2\sqrt{U_{\text{LF}} U_0} \quad (10)$$

With this, U_0 got reintroduced by $u_{1\omega}^{\text{LF}}$ depending on it. U_{LF} is the known applied LF amplitude. The necessary HF amplitude for force matching can be determined with this equation.

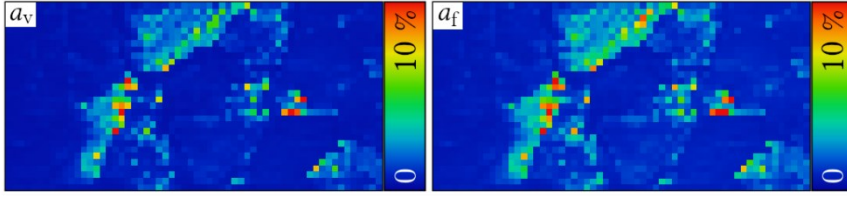
Supporting Information B

While a shift in U_{CPD} would change U_0 and thus invalidate the matching condition Eq. 10, the LF oscillation amplitudes for a symmetric force (like electrostatics) change to $A_{\text{LF}}^{\pm*} = A_{\text{LF}}^{\pm} \pm \delta$, where $\pm\delta$ is the amplitude difference introduced for each bias probing voltage. The HF amplitude remains unchanged $A_{\text{HF}}^* = A_{\text{HF}}$. Thus, a_f does not change:

$$\begin{aligned} a_f^* &= (A_{\text{LF}}^{-*} + A_{\text{LF}}^{+*})/2 - A_{\text{HF}}^* \\ &= (A_{\text{LF}}^- - \delta + A_{\text{LF}}^+ + \delta)/2 - A_{\text{HF}} \\ &= (A_{\text{LF}}^- + A_{\text{LF}}^+)/2 - A_{\text{HF}} \\ &= a_f \end{aligned}$$

Supporting Information C

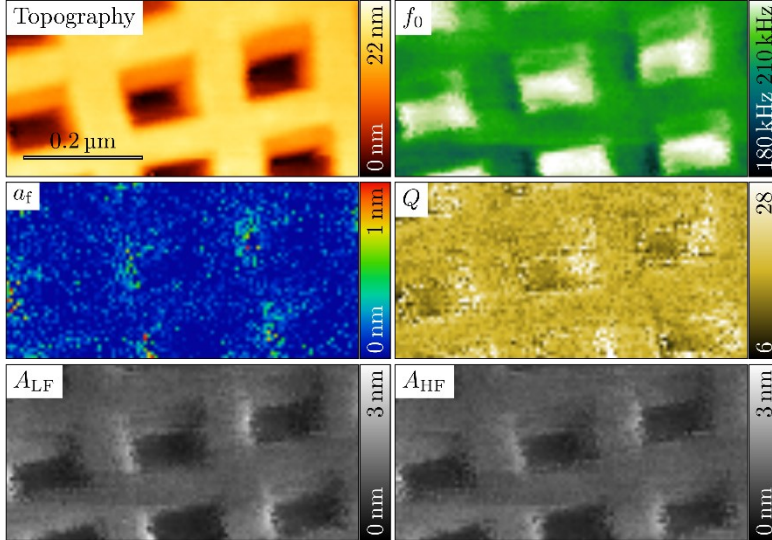
For the difference parameters a_v and a_f , the errors of the large LF $^{\pm}$ and HF signals add together. Due to appropriate integration times, the total error for the measurement in Figure 5 is relatively small:



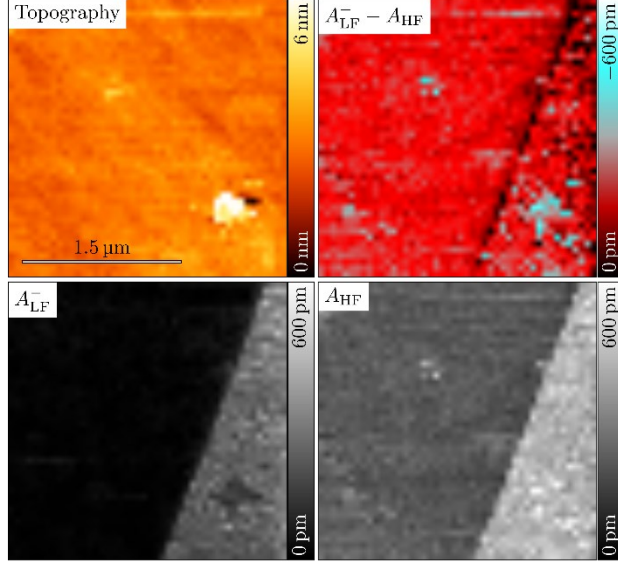
Also, the elimination of electrostatics in a_v is sensitive to changes in U_{CPD} that are not tracked during the measurement, while for a_f it is not (see Supporting Information B). The electrochemical response generally depends on the bias voltage. The simulation (Fig. 6) yields an error for the surface displacement of about 30 %.

Supporting Information D

On SiO_2 there are electrostatic forces only, so a_f should be zero. With $U_{\text{AC}} = 3 \text{ V}$ and $U_{\text{DC}} = 7 \text{ V}$ on a SiO_2 test sample, A_{LF} and A_{HF} are identical. In both cases, the cantilever oscillates in low frequency resonance and thus have a identical transfer function. The amplitudes are affected by contact mechanics (compare ridges and holes). Their difference compensates to zero, meaning there is no surface displacement.



On the periodically poled LiNbO₃ with $U_{AC} = 5$ V and $U_{DC} = -7$ V, piezoelectric displacement appears in two domains on both, A_{LF}^- and A_{HF} . For A_{LF}^- the bias voltage was tuned to result together with electrostatics in total to zero driving amplitude for the left domain. This gives the maximum amplitude contrast equivalent to A_{HF} (A_{LF}^+ would show inverse contrast). In A_{HF} , besides the electrostatic contribution the domains contribute to the driving amplitude with opposite sign, respectively. The electrostatic contribution is the average of the amplitude values on left and right domain in A_{HF} . The difference $A_{LF}^- - A_{HF}$ is not to be confused with a_t . It shows that there is no frequency dependence of the PFM signal for the periodically poled LiNbO₃.



A2.1) Veröffentlichung 2

Determination of Lithium Diffusion Coefficients in Single Battery Active Material Particles by Using an AFM-Based Steady-State Diffusion Depolarization Technique

Published as part of *The Journal of Physical Chemistry virtual special issue "Hellmut Eckert Festschrift"*.

Diemo Renz, Marvin Cronau, and Bernhard Roling*

Cite This: *J. Phys. Chem. C* 2021, 125, 2230–2239

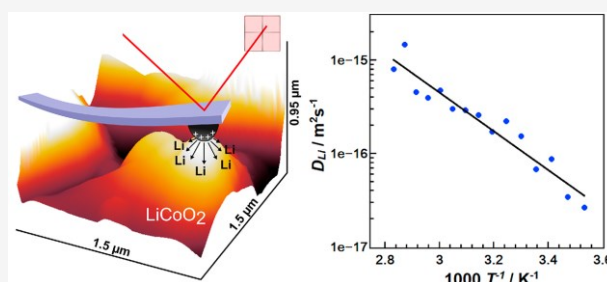
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information



ABSTRACT: In lithium-ion batteries (LIBs), the ambipolar diffusion coefficient of lithium in the active material particles of the composite electrodes is a key parameter for the battery performance. Because conventional intermittent titration techniques (PITT/GITT) for determining the Li diffusion coefficient do not yield reliable values for composite electrodes, it is important to develop alternative methods. Here, we present a novel AFM-based technique for determining the Li diffusion coefficient of single active material particles in composite electrodes. The technique is based on creating a local Li diffusion polarization around the AFM tip and by subsequently monitoring the depolarization by AFM-based surface potential measurements. The analysis of the measurement results is supported by 3D diffusion simulations. Measurements on a single LiCoO₂ particle inside a composite electrode yield a Li ambipolar diffusion coefficient of $8 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 25 °C, which is in good agreement with results obtained from PITT/GITT measurements on homogeneous LiCoO₂ thin films. The activation energy of the Li ambipolar diffusion coefficient is 0.41 eV.

1. INTRODUCTION

In lithium-ion batteries, energy is stored by Li intercalation/deintercalation in the active material particles of the composite electrodes. These are graphite particles in the case of the negative electrode and transition metal oxide particles, such as LiCoO₂ or LiNi_{1-x}Co_yMn_zO₂, in the case of the positive electrode. Lithium transport inside these particles takes place by ambipolar diffusion of Li⁺ ions and electrons under electroneutrality conditions. The ambipolar diffusion coefficient of lithium, D_{Li} , is a key parameter for the battery performance and is needed as input parameter in battery simulation models. D_{Li} is often determined by using potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques (PITT and GITT) or electrochemical impedance spectroscopy (EIS).^{1–3} However, while these techniques yield reliable values for one-dimensional Li diffusion in chemically homogeneous thin films, their application to composite electrodes is by no means straightforward.^{4,5} In

composite electrodes, a second ambipolar diffusion process takes place, namely, the diffusion of cations and anions inside the electrolyte-filled pores of the composite electrode (salt diffusion). Since the time scales of Li diffusion and salt diffusion are similar, their separation in PITT, GITT, and EIS measurements is challenging.^{3,6} In addition, a lack of knowledge about the active area of the particles for Li intercalation and the Li diffusion length distribution inside particles of different size and shape complicates the analysis of the data.^{3,4} Furthermore, ion or electron transport limitations in the composite electrodes may lead to a spatially varying Li

Received: August 25, 2020

Revised: December 22, 2020

Published: January 15, 2021



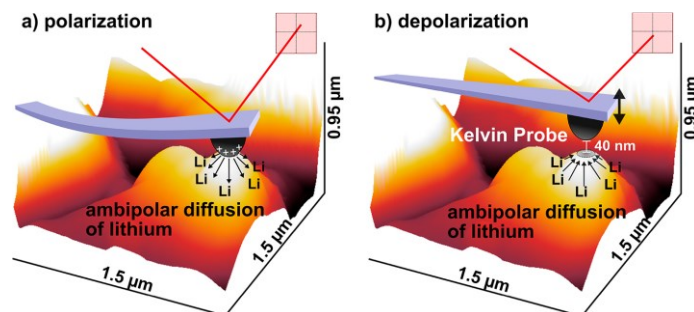


Figure 1. Principle of measurement. (a) The application of a potential difference between a mixed Li^+ /electron conducting cathode material and an electronically conductive atomic force microscopy tip in contact mode leads to the formation of a steady-state Li concentration profile (on-state). (b) After the external bias (off-state) is removed, the concentration profile relaxes back to the equilibrium state. This is accompanied by a relaxation of the sample surface potential, which is probed by means of Kelvin probe microscopy in noncontact mode.

content and thus to a spatially varying Li diffusion coefficient. Therefore, it would be highly desirable to measure local Li diffusion coefficients on the level of single active material particles.

A classical method for probing local ambipolar diffusion in mixed ionic–electronic conductors based on microelectrodes was introduced by Rickert and Wiemhöfer.⁷ They applied small voltage pulses to a microelectrode on top of a mixed conducting Cu_2S layer to generate steady-state Cu concentration gradients (concentration polarization). In this case, the local Cu diffusion length is governed by the size of the microelectrode. After reaching the steady state, Rickert and Wiemhöfer determined the Cu diffusion coefficient by measuring changes in the ac electronic impedance during depolarization.

Even better spatial resolutions can be obtained by using scanning-probe microscopy (SPM) techniques. However, the transfer of Rickert and Wiemhöfer's approach to scanning-probe microscopes and Li intercalating active materials is challenging. The electronic conductivity of Li intercalating active materials is generally much lower than that of Cu_2S (10^1 S/cm for Cu_2S vs 10^{-4} S/cm for Li_xCoO_2 ^{7,8}). Together with the much smaller size of AFM tip-based electrodes, this leads to much larger electronic resistances.

As an alternative AFM-based technique, Kalinin, Balke, and co-workers introduced the so-called electrochemical strain microscopy (ESM), which utilizes the coupling between Li composition and crystal lattice constants (Vegard strain) to probe local Li diffusion coefficients.⁹ Recent studies have shown, however, that the quantitative analysis of the ESM signal is very challenging. In particular, electrostatic contributions and mechanical crosstalk may lead to misinterpretations.^{10–12} Several attempts have been made to overcome these problems including theoretical modeling,^{11–15} analysis of remanence effects,⁹ and technical improvements.¹⁰ A general problem of ESM is the short time scale for probing dynamic processes, since the measurements are typically performed in contact resonance with resonance frequencies of the order of several 100 kHz. The short times scales lead to short Li diffusion lengths and thus tiny Vegard strains. Alkin et al. used low-frequency ESM for probing local diffusion coefficients based on the frequency dependence of the electromechanical signal.¹⁶ Nevertheless, the detection of the signal at low frequencies without amplification remains difficult.

Another AFM-based technique is the so-called electrostatic force microscopy (EFS), which uses a voltage-biased tip in noncontact mode. This technique has been applied to ion conductors¹⁷ and also to mixed conductors, such as LiFePO_4 .¹⁸ In noncontact mode, the tip bias leads to a local electric field in a subvolume of the sample below the tip. This local field induces migration of the charge carriers and double-layer formation at the sample/vacuum interface. However, because of the missing electronic contact between tip and sample, concentration gradients of electrons and ions and thus ambipolar diffusion in the probed subvolume of mixed conductors cannot be induced and probed by EFS.

Here, we propose an alternative technique, in which a local concentration polarization in a mixed conductor is induced by an AFM tip in contact mode. After reaching the steady state, the tip is retracted, and the surface potential of the mixed conductor during depolarization is probed. A similar approach is known from macroscopic measurements.^{19,20} For example, Dudley et al. calculated the ambipolar diffusion coefficient of Cu in the mixed conductor $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ by analyzing the long time behavior of the potential relaxation during depolarization with macroscopic electrodes.²⁰ However, to reach the steady state in macroscopic measurements, either very thin samples or samples with very high ambipolar diffusion coefficients are needed. In contrast, when AFM-based techniques are used, the ambipolar diffusion length is of the order of the tip diameter, and consequently, also materials with low ambipolar diffusion coefficients can be studied. The measurement setup is sketched in Figure 1. After a voltage bias is applied to the tip electrode, radial ambipolar lithium diffusion around the tip/sample contact area takes place (Figure 1a). After reaching the steady state, the tip is retracted by about 40 nm, and Kelvin probe microscopy²¹ is applied for probing the relaxation of the surface potential (Figure 1b). This method avoids completely the crosstalk between contact mechanics and electrostatic forces, which complicates the analysis and interpretation of ESM results, and probes directly ambipolar diffusion. It is important to emphasize that in the case of mixed conductors the electric-field-induced migration of ions and/or electrons as probed by EFS and the concentration-gradient-induced ambipolar diffusion as probed here by our technique are fundamentally distinct processes. For the macroscopic case, transport processes in mixed conductors in ionic or electronic

contact to other materials have been described in a comprehensive fashion by Riess.²²

The experimental results are compared to three-dimensional diffusion simulations based on Fick's first law. The method is applied to LiCoO₂ in a temperature range between 10 and 80 °C to obtain values for the Li diffusion coefficient and its activation energy. The obtained results are compared to macroscopic values obtained by PITT/GITT on homogeneous thin LiCoO₂ films.

2. METHODS

2.1. Sample Preparation. Stoichiometric Li₁CoO₂ (LCO) composite electrodes were prepared from an *N*-methyl-2-pyrrolidone-based (NMP, 99.5%, Alfa Aesar, Thermo Fischer GmbH, Kandel, Germany) slurry. The slurry contained LCO (97%, Alfa Aesar) and poly(vinylidene fluoride) (PVDF, Solvay GmbH, Hannover) in a weight ratio of 98:2, but no conductive carbon additives. For preparing the slurry, the PVDF binder was dissolved in NMP at 40 °C, and the LCO was added gradually. The slurry was mixed by using a T25 disperser (IKA, Staufen, Germany). The resulting slurry was casted onto an aluminum foil by means of a ZAA2300 automatic film applicator (Zehntner, Sissach, Switzerland). The foils were dried for 24 h at 80 °C under an air atmosphere. The dry film had a thickness of 60 μm.

2.2. Measurement Setup. All measurements were performed with a Cypher AFM under an argon atmosphere. To this end, the environmental scanner of this AFM was introduced into an argon-filled glovebox, the composite electrode was integrated into the scanner, and the scanner was closed airtight. Then the scanner was removed from the glovebox and integrated into the AFM. A boron-doped diamond-coated tip (DD-FORTA, App Nano) was used for all measurements. The following general procedure was employed: A small voltage bias around +100 mV vs the equilibrium potential was applied to the tip in contact mode for 25–250 s (depending on the temperature). It is important that the chosen pulse duration is sufficiently long to reach a steady-state composition gradient close to the tip. To this end, it was proven that the resulting relaxation behavior was independent of any further increase of the pulse duration within the accuracy of measurement. Subsequently, the voltage bias was removed, the tip was retracted by 40 nm from the sample surface, and the surface potential of the sample was recorded during its relaxation to equilibrium by means of Kelvin probe microscopy.²¹ For each temperature, the measurement was repeated four times on the same particle at slightly different positions (see Figure S2).

We note that the applied mechanical force during the voltage pulse in contact mode was in the range of 0.4 μN. The resulting local strain in the sample was in the range of 0.1%, which should have a negligible influence of the ambipolar Li diffusion; see the detailed discussion in the Supporting Information.

2.3. Diffusion Simulations. Diffusion simulations were performed by using a self-written script in Java. In the simulations, we considered a cylindrical coordinate system, as sketched in Figure 2, with the sample surface at $z = 0$ and the center of the AFM tip electrode at $r = 0$. The contact area between sample and tip was assumed to be disc-shaped for the following reasons: (i) A scanning electron microscopy (SEM) image of the tip revealed that the tip exhibits a relative flat surface (see Figure S1), which was most likely caused by prior

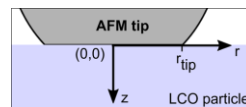


Figure 2. Cylindrical coordinate system defined by the particle surface at $z = 0$ and the center of the AFM disc electrode at $r = 0$. The effective contact radius is given by r_{tip} .

contact mode scanning on the hard oxidic materials. We emphasize that this contact mode scanning had been done before the measurements described in section 2.2 were carried out. Between the depolarization measurements, scanning over the sample was exclusively performed in noncontact mode. Only during the polarization time, the tip was held in contact with the sample, however without any lateral displacement, so that we do not expect any increase in tip wear during the measurements. (ii) The experimentally applied forces were relatively low ($\approx 0.4 \mu\text{N}$). Taking into account the radius of the flattened, disc-shaped tip ($\approx 125 \text{ nm}$), an applied pressure of the order of 10 MPa is estimated, which is very small compared to the Young's modulus of LiCoO₂ ($\approx 170\text{--}300 \text{ GPa}$).^{23,24} Accordingly, the AFM tip electrode is not expected to significantly penetrate the sample surface.

The doped diamond tip is electronically conducting and ionically blocking. An overpotential applied to the tip leads to a change of the local Li concentration at the tip/sample interface. In the stationary state, the Li concentration profile formed around the tip leads to a blocking of the Li⁺ ions and to an exclusively electronic current. In this case and under the assumption of a negligible contact resistance, the relation between the applied overpotential and the local Li concentration is given by (see the Supporting Information for details)

$$E_{\text{tip}} - E_{\text{eq}} = -\frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{\text{Li}}^{\text{loc}}}{c_{\text{Li}}^{\text{bulk}}} \right) \frac{d \ln(a_{\text{Li}})}{d \ln(c_{\text{Li}})} \quad (1)$$

Here, E_{tip} , E_{eq} , R , T , F , $c_{\text{Li}}^{\text{loc}}$, and $c_{\text{Li}}^{\text{bulk}}$ are the tip potential, the equilibrium potential, the ideal gas constant, the absolute temperature, the Faraday constant, the local lithium concentration, and the bulk lithium concentration, respectively. $d \ln(a_{\text{Li}})/d \ln(c_{\text{Li}})$ denotes the thermodynamic factor. We assume that the local Li concentration is constant during the polarization experiment, which is also done in macroscopic polarization experiments on mixed conductors, such as in the potentiostatic intermittent titration technique (PITT).^{1,5}

Rearrangement of eq 1 yields an expression for the local lithium concentration:

$$c_{\text{Li}}^{\text{loc}} = c_{\text{Li}}^{\text{bulk}} \exp \left\{ -\frac{E_{\text{tip}} - E_{\text{eq}}}{\frac{RT}{F} \frac{d \ln(a_{\text{Li}})}{d \ln(c_{\text{Li}})}} \right\} \quad (2)$$

The difference in lithium concentration between bulk and tip/sample interface leads to three-dimensional diffusion. The flux J is given by Fick's first law:

$$J = -D_{\text{Li}} \nabla c_{\text{Li}} \quad (3)$$

Because of charge neutrality, solely ambipolar Li diffusion, i.e. coupled transport of Li⁺ ions and electrons under electro-neutrality conditions, takes place. The ambipolar diffusion coefficient of lithium, D_{Li} , is given by^{7,25}

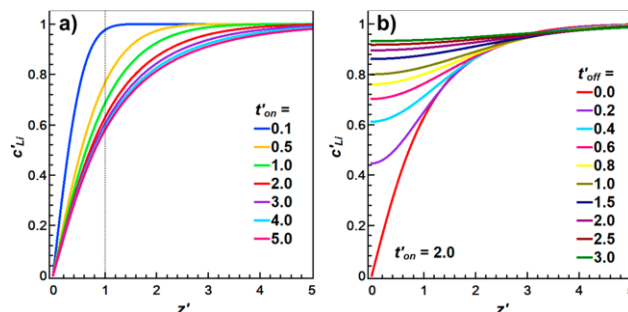


Figure 3. Normalized concentration profiles in the z direction (at $r = 0$) with $t' = D_{\text{Li}}t/(r_{\text{tip}})^2$ for on/off-state, $z' = z/r_{\text{tip}}$ and $c'_{\text{Li}}(t', z', r') = (c_{\text{Li}}(t', z', r') - c_{\text{Li}}^{\text{on}})/(c_{\text{Li}}^{\text{bulk}} - c_{\text{Li}}^{\text{on}})$. Note that c'_{Li} is a normalized concentration. The absolute concentration $c_{\text{Li}}^{\text{on}}$ deviates only slightly from the bulk concentration $c_{\text{Li}}^{\text{bulk}}$ at all times. (a) Time evolution during the on-state simulation. (b) Simulated relaxation during the off-state, starting from the on-state profile for $t'_{\text{on}} = 2$.

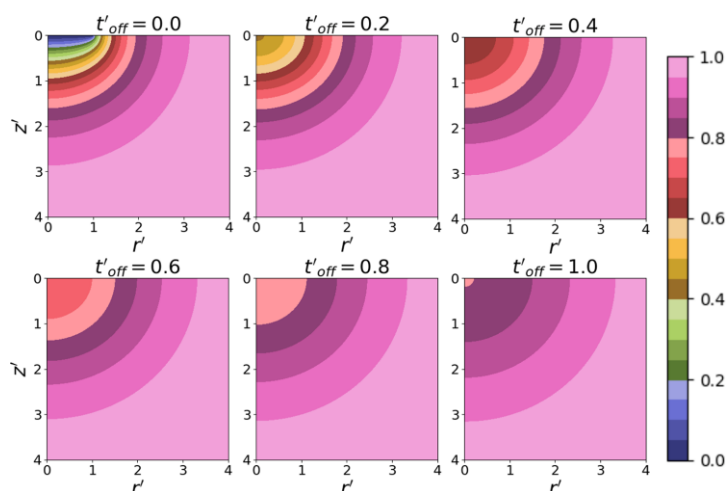


Figure 4. 2D projection in r and z directions of the simulated off-state concentration profile at different relaxation times. The color code shows the normalized concentration $c'_{\text{Li}}(t', z', r') = (c_{\text{Li}}(t', z', r') - c_{\text{Li}}^{\text{on}})/(c_{\text{Li}}^{\text{bulk}} - c_{\text{Li}}^{\text{on}})$. Note that c'_{Li} is a normalized concentration. The absolute concentration $c_{\text{Li}}^{\text{on}}$ deviates only slightly from the bulk concentration $c_{\text{Li}}^{\text{bulk}}$ at all times. As in Figure 3b, the starting point for the relaxation ($t'_{\text{off}} = 0$) is given by the simulated on-state profile for $t'_{\text{on}} = 2$.

$$D_{\text{Li}} = \frac{D_{\text{Li}}^* c_e - D_e^*}{c_{\text{Li}} D_{\text{Li}}^* + c_e - D_e^*} \frac{d \ln(a_{\text{Li}})}{d \ln(c_{\text{Li}})} \quad (4)$$

Here, D_{Li}^* and D_e^* are the self-diffusion coefficients of Li^+ ions and electrons, respectively, while c_e denotes the concentration of electronic charge carriers. The distinct Li concentrations at the electrode interface and in the bulk of the particle lead to the formation of a Li concentration profile inside the particle. If the diffusion length $l = \sqrt{4D_{\text{Li}}t}$ becomes much larger than the tip radius r_{tip} , the Li concentration profile close to the tip/sample interface becomes independent of time, and a steady state close to the tip is reached.^{26,27} After the external bias is removed, the steady-state diffusion profile relaxes back to the equilibrium profile. The time constant of this relaxation process is determined by the lithium diffusion coefficient.

In our simulations, the sample is represented by a three-dimensional lattice with a size much larger than the tip radius to ensure semi-infinite diffusion boundary conditions for lithium. During the application of the positive voltage bias to the tip (on-state), the local lithium concentration in all voxels at the tip/sample interface is fixed to a concentration $c_{\text{Li}}^{\text{on}} \equiv c_{\text{Li}}^{\text{loc}}(E_{\text{tip}}) < c_{\text{Li}}^{\text{bulk}}$. In the following, we use the term $c_{\text{Li}}^{\text{on}}$ to refer to the fixed on-state lithium concentration at the tip/sample interface. The lithium concentration in all other voxels is initially set to $c_{\text{Li}}^{\text{bulk}}$. The net Li flux for every voxel is then calculated by means of eq 3, and the Li concentration in the voxels is adjusted accordingly. During the off-state simulations, the boundary condition for the Li concentration at the tip/sample interface is lifted.

2233

<https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07751>
J. Phys. Chem. C 2021, 125, 2230–2239

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3 shows simulated concentration profiles in the z direction at $r = 0$ for both on- and off-state. All variables are given in dimensionless units. The dimensionless time for on/off-state is given by $t' = D_{\text{Li}}t/(r_{\text{tip}})^2$. The dimensionless distances to the electrode center at $z = 0$ and $r = 0$ are given by $z' = z/r_{\text{tip}}$ and $r' = r/r_{\text{tip}}$, respectively. The normalized concentration is given by $c'_{\text{Li}}(t', z', r') = (c_{\text{Li}}(t', z', r') - c_{\text{Li}}^{\text{on}})/(c_{\text{Li}}^{\text{bulk}} - c_{\text{Li}}^{\text{on}})$.

As seen from Figure 3a, the simulated on-state Li concentration profile close to the electrode ($z \leq r_{\text{tip}}$) becomes almost independent of time after $t'_{\text{on}} = 2$, which indicates that the local steady state is reached. Figure 3b shows the off-state concentration profiles in the z -direction for different relaxation times t'_{off} after removing the voltage bias. In addition, two-dimensional projections in the r and z directions are shown in Figure 4. In this simulation, the initial Li concentration profile for the simulations in the off-state was taken from the on-state simulation at $t'_{\text{on}} = 2$. Later on, the impact of different pulse durations on the resulting relaxation behavior will be discussed in detail (see Figure 7). As seen from Figure 3b, the initial relaxation behavior at the sample surface ($z' = 0$) is dominated by the steep profile close to the tip electrode, which leads to a fast relaxation process. Subsequently, the relaxation process becomes slow because the comparatively flat profile far away from the interface becomes dominant.

The concentration relaxation goes ahead with a relaxation of the local surface potential. Experimentally, the local surface potential is probed by means of Kelvin probe force microscopy (KPFM).²¹ In this method, a variable DC potential is applied to the cantilever, which is superimposed by an AC potential with a frequency identical with the free resonance frequency of the cantilever. The electrostatic force acting on the cantilever at the resonance frequency, $F_{1\omega}$, is given by^{28–30}

$$F_{1\omega} \propto \frac{1}{d_{\text{eff}}^2} (E_{\text{tip}} - E_{\text{eff}}) \quad (5)$$

Here, E_{tip} and E_{eff} denote the tip potential and the effective surface potential, respectively, while d_{eff} is the effective tip/sample distance. We use the term of an effective potential because the potential on the sample surface is not always uniform. E_{eff} is the weighted mean of the spatially varying potentials, where the weighting factor is given by the effective distance to the tip electrode. Areas closer to the tip contribute more strongly than areas more far away due to the d^{-2} dependence of the acting force.

We consider the tip geometry as sketched in Figure 5 and assume that only the flat part of the tip, which is closest to the

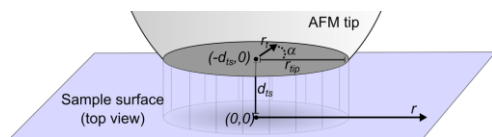


Figure 5. Tip position within the radial coordinate system during the off-state shown in a tilted top view. The tip is in noncontact mode with the orthogonal tip sample separation d_{ts} . Therefore, the center of the disc electrode is defined by $r = 0$ and $z = -d_{\text{ts}}$. The vectors r and r_t and the angle α between these two vectors are introduced to integrate over sample and tip area (see eq 6).

sample surface, contributes to the Kelvin probe measurement. The effective potential E_{eff} can then be calculated by integrating over both the tip area and the sample surface (eq 6).

$$E_{\text{eff}} = \frac{\int_0^\infty E_{\text{loc}}(r) r \int_0^{r_{\text{tip}}} \int_0^{2\pi} r_t d(\alpha, r_t, r)^{-2} d\alpha dr_t dr}{\int_0^\infty r \int_0^{r_{\text{tip}}} \int_0^{2\pi} r_t d(\alpha, r_t, r)^{-2} d\alpha dr_t dr} \quad (6)$$

Here, E_{loc} is the local potential at the sample surface and d is the distance between an infinitely small area of the tip (defined by r_t , α , and $z = -d_{\text{ts}}$) and an infinitely small area of the sample (defined by r , $\alpha = 0$, and $z = 0$). Because the Li concentration distribution and the resulting surface potential distribution are radially symmetric, integration in one dimension over the sample surface is sufficient.

As a next step, the relation between surface potential and concentration needs to be introduced. We will show later (compare to Figure 8) that the experimentally observed relaxation is in the range 30–40 mV. Because the thermodynamic factor of stoichiometric lithium cobalt oxide is known to be $>10^3$,^{31,32} the voltage-induced concentration change is very small, according to eq 2.

$$\left. \frac{c_{\text{Li}}^{\text{bulk}} - c_{\text{Li}}^{\text{loc}}}{c_{\text{Li}}^{\text{bulk}}} \right|_{40 \text{ mV}} < 0.002 \quad (7)$$

Within this narrow concentration range, the thermodynamic factor can be assumed to be constant. Because KPFM is performed in noncontact mode, no Nernst overpotential occurs, and the potential drop takes place solely across the Li concentration profile. Furthermore, without external current, the fluxes of electrons and ions must be identical due to charge neutrality. Under this condition, the potential drop across the Li concentration profile $\Delta\phi_{\text{CP}}$ is given by³³

$$\Delta\phi_{\text{CP}} = (1 - 2t_+) \frac{RT}{F} \Delta \ln(a_{\text{Li}}) = (1 - 2t_+) \frac{RT}{2F} \frac{d \ln(a_{\text{Li}})}{d \ln(c_{\text{Li}})} \ln \left(\frac{c_{\text{Li}}^{\text{loc}}}{c_{\text{Li}}^{\text{bulk}}} \right) \quad (8)$$

Here, t_+ is the transference number of the Li^+ ions. The transformation to the right side of eq 8 is explained for an analogous problem in the Supporting Information (see eqs S5 and S11). A linear approximation for the logarithmic expression in eq 8 is valid for the condition

$$|\Delta\phi_{\text{CP}}| \ll \frac{RT}{2F} \frac{d \ln(a_{\text{Li}})}{d \ln(c_{\text{Li}})} \quad (9)$$

which is easily satisfied for the experimental potential drop of around 40 mV and $d \ln(a_{\text{Li}})/d \ln(c_{\text{Li}}) > 10^3$. It follows that

$$c_{\text{Li}}^{\text{loc}} = c_{\text{Li}}^{\text{bulk}} + \Delta\phi_{\text{CP}} c_{\text{Li}}^{\text{bulk}} \left(\frac{(1 - 2t_+)RT}{2F} \frac{d \ln(a_{\text{Li}})}{d \ln(c_{\text{Li}})} \right)^{-1} \quad (10)$$

so that

$$\Delta\phi_{\text{CP}} \propto c_{\text{Li}}^{\text{loc}} - c_{\text{Li}}^{\text{bulk}} \propto E_{\text{eff}} - E_{\text{eq}} \quad (11)$$

Insertion of eq 11 in eq 6 yields

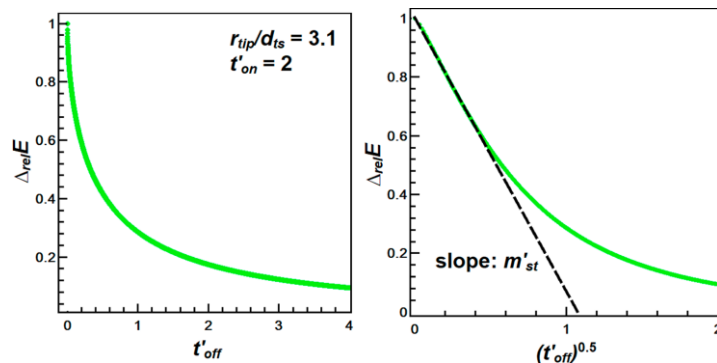


Figure 6. Potential relaxation during the off-state pertaining to the concentration relaxation shown in Figure 3b. $\Delta_{\text{rel}}E$ was calculated from eq 14 with $r_{\text{tip}}/d_{\text{ts}} = 3.1$. A linear relationship between $\Delta_{\text{rel}}E$ and $(t'_{\text{off}})^{0.5}$ is observed for short relaxation times.

$$\begin{aligned} E_{\text{eff}} - E_{\text{eq}} &\propto \frac{\int_0^\infty (c_{\text{Li}}^{\text{loc}}(r) - c_{\text{Li}}^{\text{bulk}}) r \int_0^{r_{\text{tip}}} \int_0^{2\pi} r_t d(\alpha, r_t, r)^{-2} d\alpha dr_t dr}{\int_0^\infty r \int_0^{r_{\text{tip}}} \int_0^{2\pi} r_t d(\alpha, r_t, r)^{-2} d\alpha dr_t dr} \\ &\equiv c_{\text{Li}}^{\text{eff}} - c_{\text{Li}}^{\text{bulk}} \end{aligned} \quad (12)$$

Here, $c_{\text{Li}}^{\text{eff}} - c_{\text{Li}}^{\text{bulk}}$ can be understood as the difference between the effectively probed local Li concentration and the bulk lithium concentration.

Next, we define

$$\Delta_{\text{rel}}E(t'_{\text{off}}) = \frac{E_{\text{eff}}(t'_{\text{off}}) - E_{\text{eq}}}{E_{\text{eff}}(0) - E_{\text{eq}}} \quad (13)$$

which describes the relative time-dependent change in the effective surface potential during the off-state. For long times t'_{off} the relative change $\Delta_{\text{rel}}E$ approaches zero, since the effective surface potential reaches the equilibrium potential.

Inserting eq 12 into eq 13 allows the calculation of $\Delta_{\text{rel}}E(t'_{\text{off}})$ from simulated concentrations (eq 14).

$$\Delta_{\text{rel}}E(t'_{\text{off}}) = \frac{c_{\text{Li}}^{\text{eff}}(t'_{\text{off}}) - c_{\text{Li}}^{\text{bulk}}}{c_{\text{Li}}^{\text{eff}}(0) - c_{\text{Li}}^{\text{bulk}}} \quad (14)$$

From eq 12 it follows that $\Delta_{\text{rel}}E(t'_{\text{off}})$ is influenced by the ratio of the tip radius to the tip–sample separation, $r_{\text{tip}}/d_{\text{ts}}$ (see Figure 5). In Figure 6, $\Delta_{\text{rel}}E$ is plotted against the relaxation time for $r_{\text{tip}}/d_{\text{ts}} = 3.1$, which corresponds to our experimental conditions (the experimental tip geometry will be discussed later in more detail). The potential relaxation shown here corresponds to the concentration relaxation shown in Figure 3b.

For short relaxation times, $\Delta_{\text{rel}}E$ drops in a linear fashion with $(t'_{\text{off}})^{0.5}$ (black dotted line). For defining the short-time relaxation regime, a cutoff on the time scale at $t'_{\text{off}} = 0.2$ (or $(t'_{\text{off}})^{0.5} = 0.44$) was chosen, since the simulated concentration profiles for depolarization times $t'_{\text{off}} < 0.2$ show significant changes only close to the electrode at $z' \leq 1$ (local steady state). This corresponds to a cutoff on the $\Delta_{\text{rel}}E$ scale of 0.6 (40% of total relaxation). For example, by using an AFM tip with a contact radius of 125 nm and assuming a typical Li diffusion coefficient of $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, $t'_{\text{off}} = 0.2$ corresponds to $t_{\text{off}} = 32 \text{ s}$. The slope $m'_{\text{st}} = d\Delta_{\text{rel}}E/d(t'_{\text{off}})^{0.5}$ in this short time

region was fitted to yield a quantitative measure of D_{Li} , as shown in the following.

Figure 7 shows m'_{st} for different simulated pulse durations t'_{on} . It has already been discussed that the concentration profile

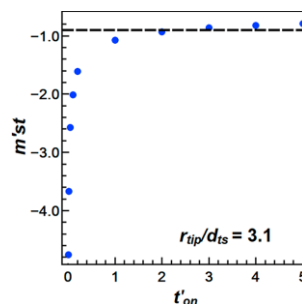


Figure 7. Slopes $m'_{\text{st}} = d\Delta_{\text{rel}}E/d(t'_{\text{off}})^{0.5}$ as a function of the dimensionless pulse duration t'_{on} during the on-state. $\Delta_{\text{rel}}E$ was calculated from simulated concentration profiles according to eq 14 with $r_{\text{tip}}/d_{\text{ts}} = 3.1$.

close to the electrode ($z' \leq 1$) remains virtually unchanged for $t'_{\text{on}} \geq 2$, and a local steady state is reached. Because m'_{st} is most sensitive to the local concentration distribution, m'_{st} depends on t'_{on} for short pulse durations but becomes virtually constant for $t'_{\text{on}} \geq 2$.

Experimentally, the pulse duration t_{on} is chosen such that the slope $d\Delta_{\text{rel}}E/dt'_{\text{off}}^{0.5}$ of the relaxation remains virtually unchanged to further increases of t_{on} . Accordingly, the experimental pulse duration is in the regime $t'_{\text{on}} \geq 2$ with $m'_{\text{st}} = -0.9$ (dotted line in Figure 7). Now, we combine the equations $t'_{\text{off}} = t_{\text{off}}D_{\text{Li}}/r_{\text{tip}}^2$ and $m'_{\text{st}} = d\Delta_{\text{rel}}E/d(t'_{\text{off}})^{0.5} = -0.9$ to obtain an expression for the Li chemical diffusion coefficient D_{Li} :

$$D_{\text{Li}} = \left(\frac{d\Delta_{\text{rel}}E}{dt'_{\text{off}}^{0.5}} \frac{r_{\text{tip}}}{-0.9} \right)^2 \bigg|_{r_{\text{tip}}/d_{\text{ts}}=3.1} \quad (15)$$

While eq 15 is derived for the specified ratio of $r_{\text{tip}}/d_{\text{ts}} = 3.1$, results for different ratios $r_{\text{tip}}/d_{\text{ts}}$ are given in Figure S5.

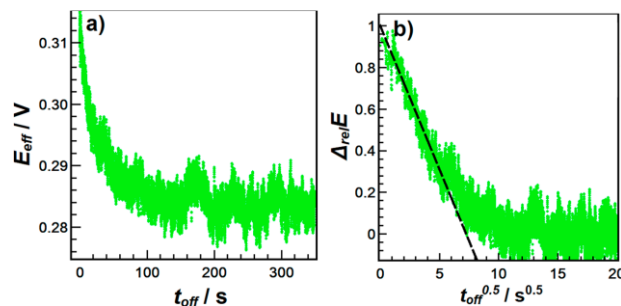


Figure 8. (a) Experimentally obtained potential relaxation as a function of relaxation time t_{off} at 45 °C. (b) Relative potential change $\Delta_{\text{rel}}E$ as a function of $\sqrt{t_{\text{off}}}$. In accordance with our simulations, a linear relation at short relaxation times is observed. The slope (black dotted line) is used to calculate the local Li diffusion coefficient.

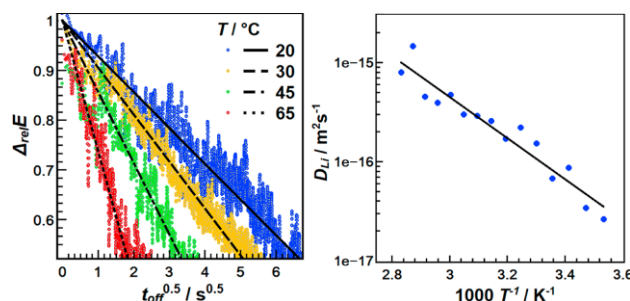


Figure 9. (a) Experimental short-time behavior of the potential relaxation of a Li_1CoO_2 particle at different temperatures. (b) Arrhenius plot of the obtained Li diffusion coefficients. Each data point is the average of four measurements at different positions of the same LiCoO_2 particle (for positions see Figure S2). The activation energy obtained from the Arrhenius fit is 0.41 ± 0.03 eV.

We note that the ambipolar diffusion coefficients obtained from the $1/\sqrt{t}$ fits of the simulation results are in very good agreement with the ambipolar diffusion coefficients used in the simulation. For instance, in the case of a polarization time $t_{\text{on}} = 2.5$ in the local steady-state regime, the ambipolar diffusion coefficient obtained from the fit deviates by only 2% from the ambipolar diffusion coefficient used in the simulation. This shows clearly that the $1/\sqrt{t}$ fit yields physically meaningful results.

The calculation of D_{Li} from eq 15 requires knowledge about the effective contact radius r_{tip} . In general, the electrical contact area between tip and sample cannot be calculated in a simple fashion from the radius of curvature of the tip. For instance, in scanning spreading resistance microscopy (SSRM), which is mostly used for probing local dopant densities in semiconductors, an effective electrical tip radius is discussed. This electrical tip radius is significantly smaller than radius of curvature or mechanical radius, which is most likely because not all spots within the tip sample interface open up conductance channels.^{34–37} Consequently, the electrical radius in SSRM usually needs to be determined by calibration measurements.^{38–40} However, we can show by diffusion simulations that the steady-state Li concentration profile is not significantly influenced by noncontacting patches within the contact area between the tip and sample (see Figures S3 and S4). Such nonconducting patches decrease the electronic charge transfer between tip and sample but, as long as the

concentration polarization is diffusion-limited, do not significantly affect the steady-state Li concentration profile. Therefore, we can safely assume that the concentration profiles are well described by Figures 3 and 4 with $z' = z/r_{\text{tip}}$ and $r' = r/r_{\text{tip}}$ and with r_{tip} denoting the mechanical radius obtained from SEM images of the used tip show that the top diamond particle is strongly flattened (see Figure S1). As mentioned, this is most likely caused by prior scanning over the hard oxidic surface. The resulting disc exhibits a mechanical radius of about 125 nm.

Next, we analyze our experimental data on the casted LiCoO_2 composite electrode. To carry out proof-of-principle experiments, no conductive carbon additive was added to the electrode. Thereby, we ensured exclusive contact between the AFM tip and a single active material particle. Carbon additives might lead to electronic contact between the tip and several particles, thereby reducing the spatial resolution of the technique. In future experiments on carbon-containing composite electrodes, it must therefore be ensured that no carbon is contacted by the tip, for instance, by probing the local electrical or mechanical properties.

Figure 8a shows an experimentally obtained potential relaxation curve on a Li_1CoO_2 particle at 45 °C after a small voltage pulse had been applied for 100 s to reach a steady state. The relative potential change $\Delta_{\text{rel}}E$ shown in Figure 8b was calculated from eq 13. The experimentally observed relaxation behavior is in good agreement with the simulations. As

expected, the short-time decay $\Delta_{\text{rel}}E$ is proportional to $\sqrt{t_{\text{off}}}$. For fitting the experimental data, the same cutoff criterion as in the simulations, $\Delta_{\text{rel}}E = 0.6$ (40% of total relaxation), was used. The slope (black dotted line) was used to calculate the local diffusion coefficient by means of eq 15 by using $r_{\text{tip}} = 125$ nm.

Proof-of-principle measurements were performed at four different positions on the surface of the same LiCoO_2 particle (for positions see Figure S2) and at temperatures between 10 and 80 °C. In Figure 9a, we show exemplary data for the normalized surface potential versus $\sqrt{t_{\text{off}}}$ at different temperatures. Clearly, the slope $d\Delta_{\text{rel}}E/d\sqrt{t_{\text{off}}}$ increases with increasing temperature. The obtained temperature-dependent diffusion coefficients at the four positions were used for a bootstrap analysis of the mean value and of the standard deviation (STD) of the activation energy. As shown in Figure S10, the STD values (0.05–0.08 eV) are in the same range as the deviations between the mean values at the four positions. Therefore, it is not clear at present whether lateral heterogeneities of the barriers are detected in these measurements. A systematic lateral mapping of diffusion barriers will be the subject of future work.

For a comparison with macroscopic diffusion data, the data points of the four different positions were averaged and plotted in Figure 9b. The temperature dependence of the averaged diffusion coefficients follows an Arrhenius law with an activation energy of 0.41 ± 0.03 eV. This value is slightly higher than theoretical values for the Li^+ self-diffusion barrier⁴¹ and the activation energy of Li^+ self-diffusion obtained from PFG-NMR⁴² (both ≈ 0.3 eV). However, it is important to note the ambipolar Li diffusion coefficient and the Li^+ self-diffusion coefficient are distinct transport quantities (see eq 4). In the case of prevailing electronic conductivity, as it is the case for LiCoO_2 , eq 4 reduces to

$$D_{\text{Li}}|_{c_{\text{e}}-D_{\text{e}}^* \gg c_{\text{Li}}D_{\text{Li}}^*} = D_{\text{Li}}^* \frac{d \ln(a_{\text{Li}})}{d \ln(c_{\text{Li}})} \quad (16)$$

Consequently, the difference in the temperature dependence of D_{Li} and D_{Li}^* is most likely caused by a temperature dependence of the thermodynamic factor.

The average value obtained for the ambipolar Li diffusion coefficient at 25 °C was $D_{\text{Li}} = 8 \times 10^{-13}$ cm²/s, which is in good agreement with reported macroscopic values for D_{Li} obtained by PITT/GITT measurements on thin films of LiCoO_2 films, ranging between 8×10^{-13} and 2×10^{-11} cm²/s.^{43–45}

4. CONCLUSION

A novel AFM-based depolarization technique for probing local ambipolar diffusion coefficients in composite battery cathodes was introduced. In this technique, local concentration polarization is induced by an AFM tip, and the subsequent depolarization is characterized by means of Kelvin probe measurements. A key aspect of the method is a small steady-state diffusion length, which is of the order of the AFM tip diameter, so that also thick samples and samples with low ambipolar diffusion coefficient can be probed with acceptable polarization/depolarization times. The polarization/depolarization behavior was simulated by using a model with a disc-shaped tip/sample contact. With the help of this model, equations were derived for calculating local ambipolar diffusion coefficients from experimentally measured relaxation depolari-

zation curves. Furthermore, it was shown that the method is robust in the sense that the influence of nonconducting patches within the tip/sample contact area on the results is very small. This makes the method particularly versatile for studying mixed conducting particles within composite electrodes, including in situ probing of state-of-charge dependent ambipolar diffusion processes during battery cycling. For a more precise determination of the mechanical contact radius in future experiments, a number of techniques might be used, such as tip characterizers,⁴⁶ blind tip estimation,^{47,48} and calibration measurements on homogeneous materials. Furthermore, theoretical models, like the Hertz model,^{49,50} might yield additional insights into the contact mechanics.

Experimental proof-of-principle experiments on the well-known cathode material LiCoO_2 yield an average ambipolar lithium diffusion coefficient of 8×10^{-13} cm²/s at 25 °C, which is in good agreement with reported macroscopic values.^{43–45} The activation energy of the average diffusion coefficient, 0.41 ± 0.03 eV, is slightly higher than the values reported for Li^+ self-diffusion,⁴² most likely due to a temperature dependence of the thermodynamic factor. Systematic lateral mapping of diffusion barriers will be the subject of future work.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c07751>.

(A) Detailed derivation of eq 1; (B) discussion of the influence of local pressure-induced strain; (C) Figure S1: SEM images of the utilized AFM tip electrode; Figure S2: topographic AFM image of the investigated lithium cobalt oxide particle; Figures S3 and S4: simulation results showing the influence of nonconducting patches within the tip/sample interface; Figure S5: influence of the tip sample separation during the off-state measurement; Figure S6: fit parameters and residual plot of the $1/\sqrt{t}$ fit simulated data; Figure S7: fit parameters and residual plot of the $1/\sqrt{t}$ fit experimental data; Figure S8: exemplary data obtained on another position with a different AFM-tip electrode; Figure S9: robustness of the $1/\sqrt{t}$ fit to small deviations of the right cutoff; Figure S10: determination of the activation energy on four different positions of one particle by utilizing a bootstrap method (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Bernhard Roling — Department of Chemistry and Center for Materials Science (WZMW), University of Marburg, 35032 Marburg, Germany; orcid.org/0000-0001-7383-1495; Email: roling@staff.uni-marburg.de

Authors

Diemo Renz — Department of Chemistry and Center for Materials Science (WZMW), University of Marburg, 35032 Marburg, Germany

Marvin Cronau — Department of Chemistry and Center for Materials Science (WZMW), University of Marburg, 35032 Marburg, Germany

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c07751>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

Financial support by the German Science Foundation (Ro1213/14-1) is gratefully acknowledged. Furthermore, we thank Prof. Andre Schirmeisen, University of Gießen, for valuable discussions.

■ REFERENCES

- (1) Wen, C. J.; Boukamp, B. A.; Huggins, R. A.; Weppner, W. Thermodynamic and Mass Transport Properties of LiAl . *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126* (12), 2258.
- (2) Weppner, W.; Huggins, R. A. Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li_3Sb . *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1569.
- (3) Gao, H.; Wu, Q.; Hu, Y.; Zheng, J. P.; Amine, K.; Chen, Z. Revealing the Rate-Limiting Li-Ion Diffusion Pathway in Ultrathick Electrodes for Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (17), 5100–5104.
- (4) Dees, D. W.; Kawauchi, S.; Abraham, D. P.; Prakash, J. Analysis of the Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) as Applied to a Lithium-Ion Porous Electrode. *J. Power Sources* **2009**, *189*, 263–268.
- (5) Li, J.; Xiao, X.; Yang, F.; Verbrugge, M. W.; Cheng, Y. T. Potentiostatic Intermittent Titration Technique for Electrodes Governed by Diffusion and Interfacial Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1472–1478.
- (6) Cronau, M.; Kroll, M.; Szabo, M.; Sälzer, F.; Roling, B. Thickness-Dependent Impedance of Composite Battery Electrodes Containing Ionic Liquid-Based Electrolytes. *Batter. Supercaps* **2020**, *3*, 611.
- (7) Rickert, H.; Wiemhöfer, H. D. Measurements of Chemical Diffusion Coefficients of Mixed Conducting Solids Using Point Electrodes-Investigations on Cu_2S . *Solid State Ionics* **1983**, *11* (3), 257–268.
- (8) Milewska, A.; Swierczek, K.; Tobola, J.; Boudoire, F.; Hu, Y.; Bora, D. K.; Mun, B. S.; Braun, A.; Molenda, J. The Nature of the Nonmetal-Metal Transition in LiCoO_2 Oxide. *Solid State Ionics* **2014**, *263*, 110–118.
- (9) Balke, N.; Jesse, S.; Morozovska, A. N.; Eliseev, E.; Chung, D. W.; Kim, Y.; Adamczyk, L.; García, R. E.; Dudney, N.; Kalinin, S. V. Nanoscale Mapping of Ion Diffusion in a Lithium-Ion Battery Cathode. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5* (10), 749–754.
- (10) Collins, L.; Liu, Y.; Ovchinnikova, O. S.; Proksch, R. Quantitative Electromechanical Atomic Force Microscopy. *ACS Nano* **2019**, *13* (7), 8055–8066.
- (11) Lushta, V.; Bradler, S.; Roling, B.; Schirmeisen, A. Correlation between Drive Amplitude and Resonance Frequency in Electrochemical Strain Microscopy: Influence of Electrostatic Forces. *J. Appl. Phys.* **2017**, *121*, 224302.
- (12) Bradler, S.; Schirmeisen, A.; Roling, B. Amplitude Quantification in Contact-Resonance-Based Voltage-Modulated Force Spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **2017**, *122* (6), 065106.
- (13) Jesse, S.; Baddorf, A. P.; Kalinin, S. V. Dynamic Behaviour in Piezoresponse Force Microscopy. *Nanotechnology* **2006**, *17* (6), 1615–1628.
- (14) Balke, N.; Jesse, S.; Yu, P.; Carmichael, B.; Kalinin, S. V.; Tselev, A. Quantification of Surface Displacements and Electromechanical Phenomena via Dynamic Atomic Force Microscopy. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 425707.
- (15) Bradler, S.; Kachel, S. R.; Schirmeisen, A.; Roling, B. A Theoretical Model for the Cantilever Motion in Contact-Resonance Atomic Force Microscopy and Its Application to Phase Calibration in Piezoresponse Force and Electrochemical Strain Microscopy. *J. Appl. Phys.* **2016**, *120* (16), 165107.
- (16) Alikin, D.; Romanyuk, K.; Slautin, B.; Rosato, D.; Shur, V.; Kholkin, A. Quantitative Characterization of the Ionic Mobility and Concentration in Li-Battery Cathodes via Low Frequency Electrochemical Strain Microscopy. *Nanoscale* **2018**, *10*, 2503–2511.
- (17) Schirmeisen, A.; Taskiran, A.; Fuchs, H.; Roling, B.; Murugavel, S.; Bracht, H.; Natrup, F. Probing Ion Transport at the Nanoscale: Time-Domain Electrostatic Force Spectroscopy on Glassy Electrolytes. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2053.
- (18) Mascaro, A.; Wang, Z.; Hovington, P.; Miyahara, Y.; Paoletta, A.; Gariepy, V.; Feng, Z.; Enright, T.; Aiken, C.; Zaghbi, K.; Bevan, K. H.; Grutter, P. Measuring Spatially Resolved Collective Ionic Transport on Lithium Battery Cathodes Using Atomic Force Microscopy. *Nano Lett.* **2017**, *17* (7), 4489–4496.
- (19) Yokota, I. On the Theory of Mixed Conduction with Special Reference to the Conduction in Silversulfide Group Semiconductors. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1961**, *16* (11), 2213.
- (20) Dudley, G. J.; Cheung, K. Y.; Steele, B. C. H. Solid-State Electrochemical Studies of the Mixed Conductor $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_{8-x}$. I. Partial Copper Ion Conductivity and Chemical Diffusion. *J. Solid State Chem.* **1980**, *32* (3), 259–267.
- (21) Nonnenmacher, M.; O'Boyle, M. P.; Wickramasinghe, H. K. Kelvin Probe Force Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58* (25), 2921–2923.
- (22) Riess, I. Mixed Ionic-Electronic Conductors - Material Properties and Applications. *Solid State Ionics* **2003**, *157* (1–4), 1–17.
- (23) Cheng, E. J.; Taylor, N. J.; Wolfenstine, J.; Sakamoto, J. Elastic Properties of Lithium Cobalt Oxide (LiCoO_2). *J. Asian Ceram. Soc.* **2017**, *5* (2), 113–117.
- (24) Wu, L.; Zhang, J. Ab Initio Study of Anisotropic Mechanical Properties of LiCoO_2 during Lithium Intercalation and Deintercalation Process. *J. Appl. Phys.* **2015**, *118* (22), 1–7.
- (25) Wiemhöfer, H.-D. *Anwendung von Punktelektroden Auf Die Messung Der Chemischen Diffusion Gemischter Leiter Am Beispiel Des Kupfersulfids*; Universität Dortmund: 1982.
- (26) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; Wiley: 2000.
- (27) Shoup, D.; Szabo, A. Chronoamperometric Current at Finite Disk Electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1982**, *140* (2), 237–245.
- (28) Garrett, J. L.; Munday, J. N. Fast, High-Resolution Surface Potential Measurements in Air with Heterodyne Kelvin Probe Force Microscopy. *Nanotechnology* **2016**, *27* (24), 245705.
- (29) McMurray, H. N.; Williams, G. Probe Diameter and Probe-Specimen Distance Dependence in the Lateral Resolution of a Scanning Kelvin Probe. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91* (3), 1673–1679.
- (30) Ratzke, M.; Reif, J. On the Reliability of Scanning Probe Based Electrostatic Force Measurements. *Microelectron. Eng.* **2007**, *84* (3), 512–516.
- (31) Van Der Ven, A.; Ceder, G. Lithium Diffusion in Layered Li_xCoO_2 . *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3* (7), 301–304.
- (32) Ménétrier, M.; Saadoun, I.; Levasseur, S.; Delmas, C. The Insulator–Metal Transition upon Lithium Deintercalation from LiCoO_2 : Electronic Properties and ^7Li NMR Study. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1135–1140.
- (33) Vargas-Barbosa, N. M.; Roling, B. Dynamic Ion Correlations in Solid and Liquid Electrolytes: How Do They Affect Charge and Mass Transport? *ChemElectroChem.* **2020**, *7* (2), 367–385.
- (34) Jiang, C. S.; Repins, I. L.; Beall, C.; Moutinho, H. R.; Ramanathan, K.; Al-Jassim, M. M. Investigation of Micro-Electrical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Films Using Scanning Probe Microscopy. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *132*, 342–347.
- (35) Prüßing, J. K.; Hamdana, G.; Bougeard, D.; Peiner, E.; Bracht, H. Quantitative Scanning Spreading Resistance Microscopy on N-Type Dopant Diffusion Profiles in Germanium and the Origin of Dopant Deactivation. *J. Appl. Phys.* **2019**, *125* (8), 085105.
- (36) Kitta, M.; Fukada, C. Scanning Spreading Resistance Microscopy: A Promising Tool for Probing the Reaction Interface of Li-Ion Battery Materials. *Langmuir* **2019**, *35* (26), 8726–8731.
- (37) Hantschel, T.; Tsigkourakos, M.; Kluge, J.; Werner, T.; Zha, L.; Paredis, K.; Eyben, P.; Nuytten, T.; Xu, Z.; Vandervorst, W.

Overcoated Diamond Tips for Nanometer-Scale Semiconductor Device Characterization. *Microelectron. Eng.* **2015**, *141*, 1–5.

(38) Clarysse, T.; Vanhaeren, D.; Hoflijk, I.; Vandervorst, W. Characterization of Electrically Active Dopant Profiles with the Spreading Resistance Probe. *Mater. Sci. Eng., R* **2004**, *47* (5–6), 123–206.

(39) Eyben, P.; Xu, M.; Duhayon, N.; Clarysse, T.; Callewaert, S.; Vandervorst, W. Scanning Spreading Resistance Microscopy and Spectroscopy for Routine and Quantitative Two-Dimensional Carrier Profiling. *J. Vac. Sci. Technol., B: Microelectron. Process. Phenom.* **2002**, *20* (1), 471–478.

(40) Clarysse, T.; Eyben, P.; Janssens, T.; Hoflijk, I.; Vanhaeren, D.; Satta, A.; Meuris, M.; Vandervorst, W.; Bogdanowicz, J.; Raskin, G. Active Dopant Characterization Methodology for Germanium. *J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectron. Nanom. Struct.* **2006**, *24* (1), 381–389.

(41) Kang, K.; Ceder, G. Factors That Affect Li Mobility in Layered Lithium Transition Metal Oxides. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *74* (9), 094105.

(42) Nakamura, K.; Ohno, H.; Okamura, K.; Michihiro, Y.; Moriga, T.; Nakabayashi, I.; Kanashiro, T. ^7Li NMR Study on Li^+ Ionic Diffusion and Phase Transition in Li_xCoO_2 . *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 821–826.

(43) Tang, S. B.; Lai, M. O.; Lu, L. Li-Ion Diffusion in Highly (0 0 3) Oriented LiCoO_2 Thin Film Cathode Prepared by Pulsed Laser Deposition. *J. Alloys Compd.* **2008**, *449* (1–2), 300–303.

(44) Xie, J.; Imanishi, N.; Matsumura, T.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. Orientation Dependence of Li-Ion Diffusion Kinetics in LiCoO_2 Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Solid State Ionics* **2008**, *179* (9–10), 362–370.

(45) Rho, Y. H.; Kanamura, K. Li^+ Ion Diffusion in LiCoO_2 Thin Film Prepared by the Poly(Vinylpyrrolidone) Sol-Gel Method. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (9), A1406.

(46) Itoh, H.; Fujimoto, T.; Ichimura, S. Tip Characterizer for Atomic Force Microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77* (10), 103704.

(47) Villarrubia, J. S. Algorithms for Scanned Probe Microscope Image Simulation, Surface Reconstruction, and Tip Estimation. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1997**, *102* (4), 425–454.

(48) Tranchida, D.; Piccarolo, S.; Deblieck, R. A. C. Some Experimental Issues of AFM Tip Blind Estimation: The Effect of Noise and Resolution. *Meas. Sci. Technol.* **2006**, *17* (10), 2630–2636.

(49) Bhushan, B.; Fuchs, H. *Applied Scanning Probe Methods II*, 1st ed.; Springer-Verlag: Berlin, 2006.

(50) Castagnola, V.; Bayon, C.; Descamps, E.; Bergaud, C. Morphology and Conductivity of PEDOT Layers Produced by Different Electrochemical Routes. *Synth. Met.* **2014**, *189*, 7–16.

A2.2) Veröffentlichung 2 - SI

Determination of Lithium Diffusion Coefficients in Single Battery Active Material Particles by Using an AFM-based Steady State Diffusion Depolarization Technique

Diemo Renz, Marvin Cronau, and Bernhard Roling

Department of Chemistry and Center for Materials Science (WZMW), University of
Marburg, Hans-Meerwein-Strasse 4, 35032 Marburg, Germany

Supporting Information A

In the following, we derive the relationship between the applied overpotential and local lithium concentration at the tip/sample interface for the stationary state of the polarization experiment. We consider an electronically conducting and ionically blocking AFM tip electrode. If a potential is applied to the tip being in contact to the sample and the contact

S1

resistance is small, the local activity of electrons at the tip/sample interface is given by the local Nernst equation [Eq.(S1)].

$$E_{loc} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_e^{loc}) \quad (S1)$$

where E_{loc} , E^0 , R , T , F and a_e^{loc} are the potential drop across the tip/sample interface, the standard reduction potential, the ideal gas constant, the absolute temperature, the Faraday constant and the local electron activity, respectively. The equilibrium potential of the tip/sample interface is given by:

$$E_{eq} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_e^{bulk}) \quad (S2)$$

with a_e^{bulk} denoting the bulk activity of electrons. Accordingly, the Nernst overpotential at the interface is given by:

$$E_{loc} - E_{eq} = -\frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_e^{loc}}{a_e^{bulk}}\right) = -\frac{RT}{F} \Delta \ln(a_{e^-}) \quad (S3)$$

According to the equilibrium reaction (S4), the activity of lithium is given by equation (S5).

S2



$$K \cdot a_{\text{Li}} = a_{\text{Li}^+} \cdot a_{e^-} = a_{\pm}^2 \quad (\text{S5})$$

Here, a_{Li} , a_{Li^+} and a_{e^-} are the activities of lithium, lithium ions and electrons, respectively, and K is the equilibrium constant. a_{\pm} denotes the mean activity of electrons and ions. Replacing the activity of the electrons by the mean activity leads to the following expression for the Nernst overpotential.

$$E_{\text{loc}} - E_{\text{eq}} = -\frac{RT}{F} \Delta \ln(a_{\pm}) \quad (\text{S6})$$

The potential drop across the Li concentration profile around the tip in the stationary state can be derived from the condition that the electrochemical potential gradient of Li^+ across the profile is zero (no Li^+ transport):

$$\frac{d\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}}{dx} = RT \frac{d \ln(a_{\text{Li}^+})}{dx} + F \cdot \frac{d\phi}{dx} = 0 \quad (\text{S7})$$

Here, $d\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}/dx$ is the electrochemical potential gradient of Li^+ and $d\phi/dx$ is the electrical potential gradient. Accordingly, the potential drop across the Li concentration profile (Li CP) is given by:

S3

$$\Delta\phi_{CP}^{ss} = -\frac{RT}{F} \cdot \Delta\ln(a_{\pm}) \quad (S8)$$

Since the areas of nanoscopic tip electrode and macroscopic counter electrode differ by several orders of magnitude, the impedance and the overpotential at the counter electrode are negligible. Thus, the total applied overpotential is the sum of the Nernst overpotential and the potential drop across the Li concentration profile:

$$E_{tip} - E_{eq} = E_{loc} - E_{eq} + \Delta\phi_{CP}^{ss} \quad (S9)$$

Here, $E_{tip} - E_{eq}$ denotes the total applied overpotential. According to equations (S3) and (S8) the potential drops across interface and bulk are identical during the stationary state.

$$E_{loc} - E_{eq} = \Delta\phi_{CP}^{ss} \quad (S10)$$

Thus, the total applied overpotential is given by:

$$E_{tip} - E_{eq} = -\frac{2RT}{F} \Delta\ln(a_{\pm}) = -\frac{RT}{F} \Delta\ln(a_{Li}) \quad (S11)$$

If the local Li concentration c_{Li}^{loc} deviates only slightly from the bulk concentration c_{Li}^{bulk} , such that $|(c_{Li}^{loc} - c_{Li}^{bulk})/c_{Li}^{bulk}| \ll 1$, equation (S11) can be rewritten as:

$$E_{tip} - E_{eq} = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{d\ln(a_{Li})}{d\ln(c_{Li})} \cdot \ln\left(\frac{c_{Li}^{loc}}{c_{Li}^{bulk}}\right) \quad (1)$$

S4

We show in the manuscript (equation (7)) that this condition is satisfied within our experimental work.

Supporting Information B

In order to estimate the influence of local strains, the indentation depth can be approximated by:¹

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{9 F^2}{16 r_{tip} E^2}} \quad (\text{S12})$$

With the experimentally applied force $F \approx 0.4 \mu\text{N}$, the mechanical radius $r_{tip} = 125 \text{ nm}$ and the Young's modulus $E \approx 170 - 300 \text{ GPa}$ of LiCoO_2 (compare manuscript page 7), we estimate an absolute deformation around $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. The corresponding strain is expected to be in the range $\epsilon \approx \delta/r_{tip} \approx 0.1\%$. The influence of strain in lithium cobalt oxide has been theoretically studied by Moradabadi et al.² They calculated a decrease of

S5

the activation energy by 0.007 eV for a strain of 0.1%. This decrease is lower than the uncertainty of our results for the activation energy, $E_a = (0.41 \pm 0.03)$ eV. Consequently, the influence of strain on our results should be negligible.

Supporting Information C

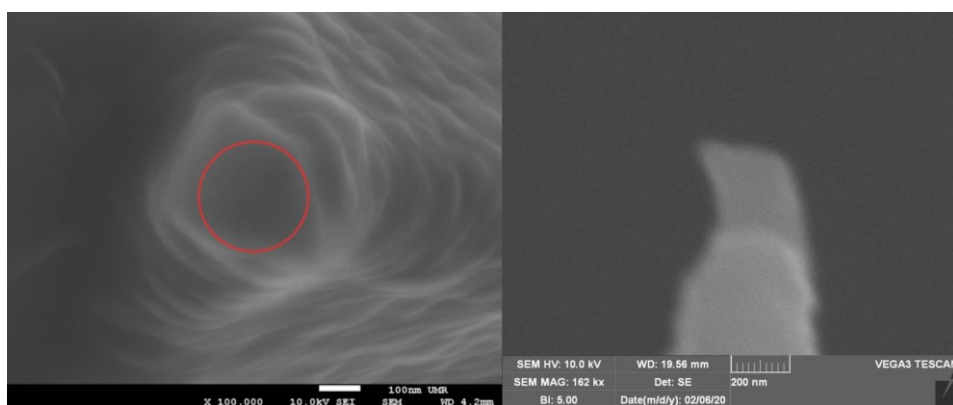


Fig. S1: SEM images with top view (left) and side view (right) of the AFM tip electrode.

The top particle exhibits a flattened surface with an approximately disc shaped area of radius 125nm.

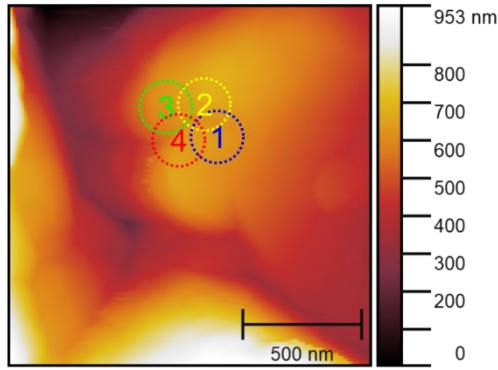


Fig. S2: Height profile of the investigated LCO particle. The colored circles mark the four different positions of the measurements. The chosen areas are in the flattest part of the particle.

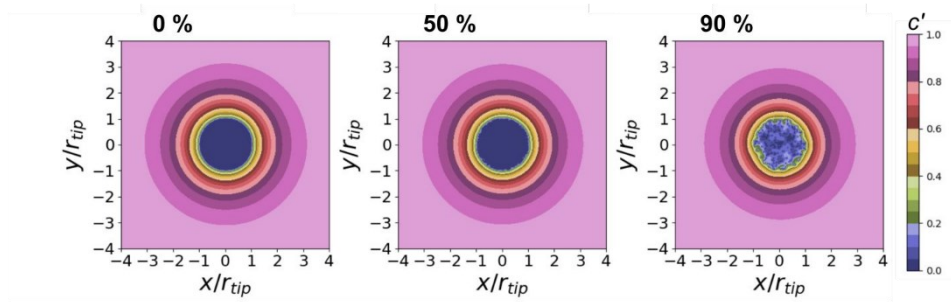


Fig. S3: Top view on the simulated on-state concentration profile at $t'_{on} = 2$, projected in a Cartesian coordinate system with the center of the AFM tip electrode at $x = y = 0$.

The numbers above indicate the area percentage of randomly assigned non conducting patches within the contacting interface.

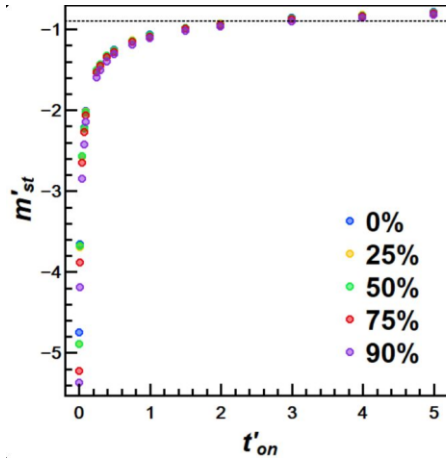


Fig. S4: Resulting slope $m'_{st} = d \Delta_{rel} \phi / d (t'_{off})^{0.5}$ as a function of pulse duration for different fractions of *non-conducting* patches (randomly distributed) within the tip/sample contact area. At fractions $\leq 90\%$ and $t'_{on} \geq 2$, the relaxation behavior remains almost unaffected by the non-conducting patches.

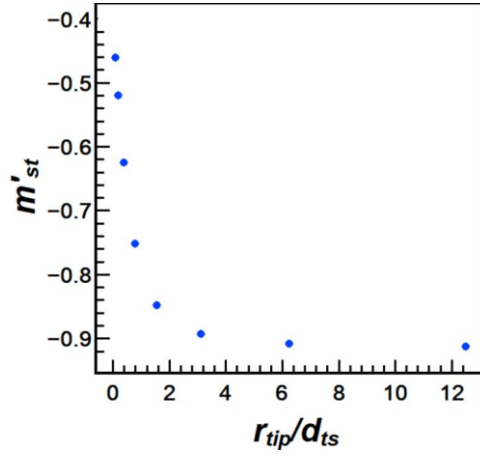


Fig. S5: Slope $m'_{st} = d \Delta_{rel} E / d(t'_{off})^{0.5}$ from simulated data for different r_{tip}/d_{ts} ($d_{ts} :=$ tip sample separation; $r_{tip} :=$ tip radius). The relaxation starts from the local steady state, which is reached at $t'_{on} = 2.5$ (local steady state).

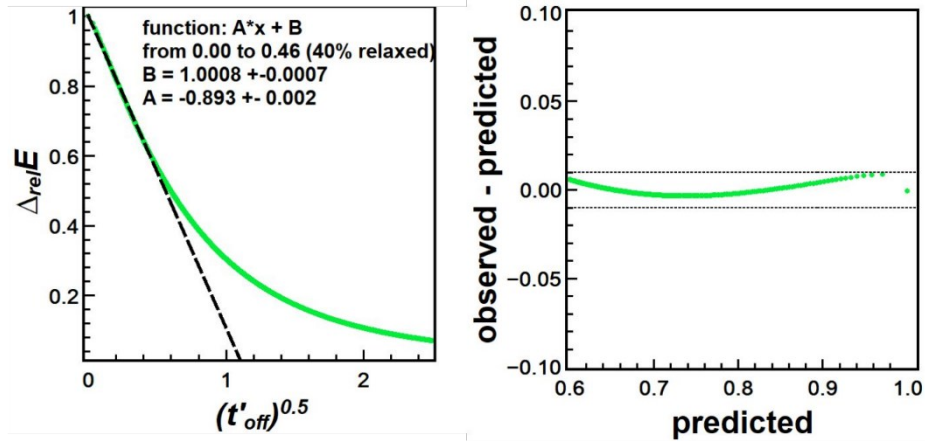


Fig. S6: Left: $1/\sqrt{t}$ fit of the short-time potential relaxation obtained in a simulation with t'_{on} = 2.5. Right: Corresponding residual plot for the short-time relaxation regime with $\Delta_{rel} E \geq 0.6$. The black dotted lines are guides to the eyes indicating $\pm 1\%$ relative deviation.

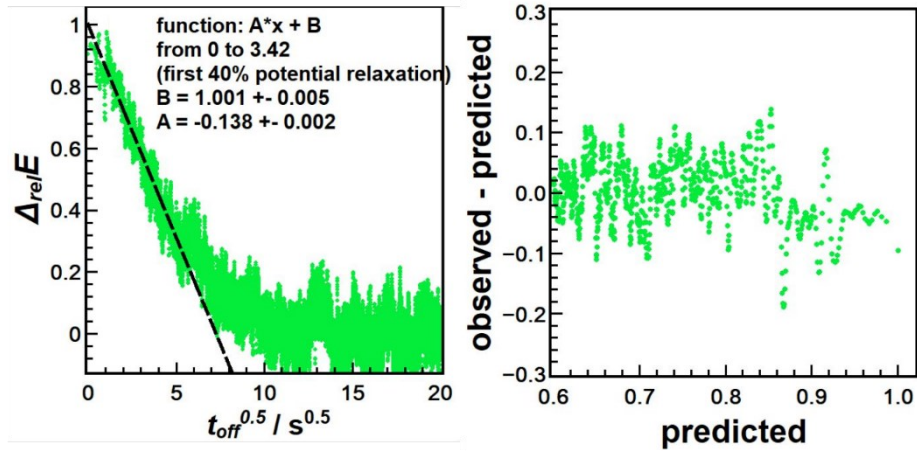
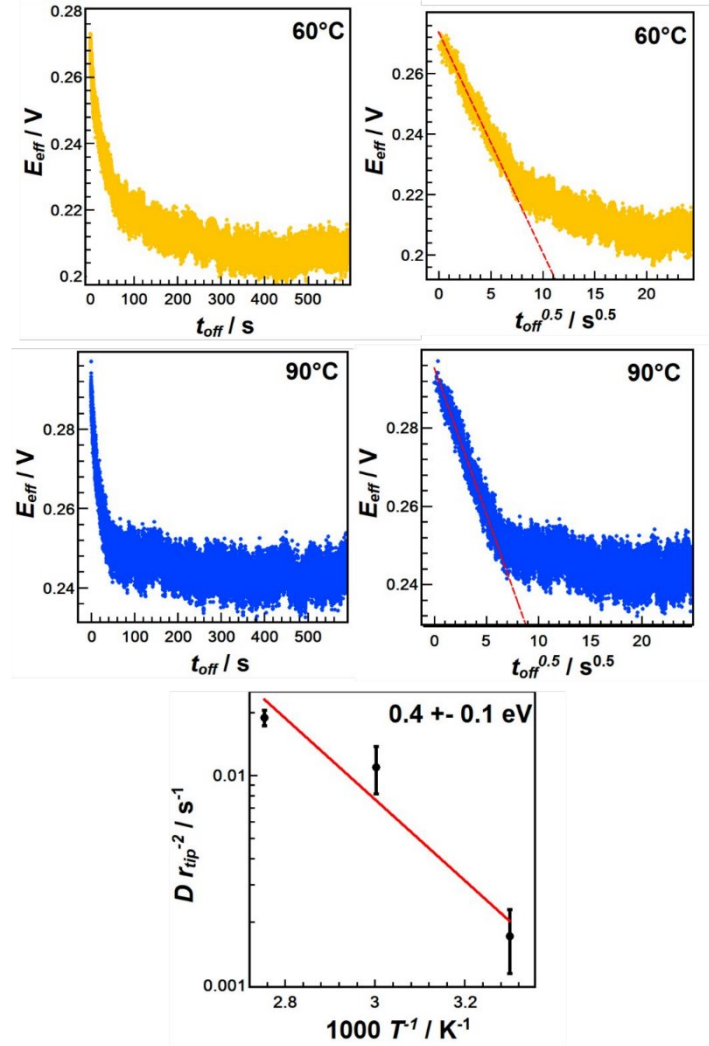


Fig. S7: Left: $1/\sqrt{t}$ fit and its parameters of the short-time relaxation in the experimental

data shown in Fig. 8 (cutoff $\Delta_{rel}E \geq 0.6$ as in the fit of the simulation data). Right: Residual

plot for $\Delta_{rel}E \geq 0.6$.



S11

Fig. S8: Exemplary data obtained at another position with a different AFM tip electrode:

Arrhenius plot (bottom row) for three different temperatures obtained with an AFM tip (DD-FORTA, App Nano) with unknown mechanical tip radius and underlying exemplary relaxation data at 60°C (top row) and 90°C (middle row). Note that the data analysis yields $D_{Li} r_{tip}^{-2}$, which does not allow for the determination of absolute value of ambipolar diffusion coefficients, but allows for the determination of the activation energy, $E_a = (0.4 \pm 0.1) \text{ eV}$.

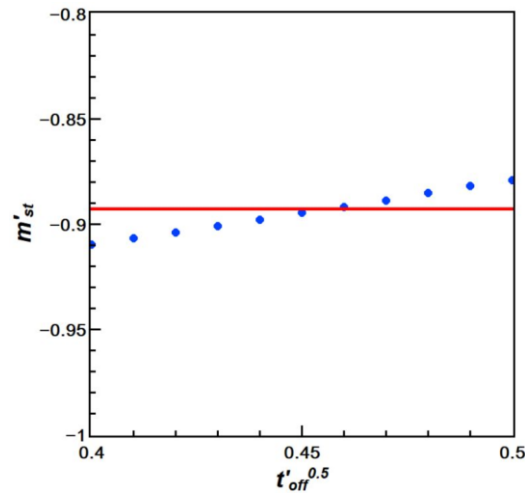


Fig. S9: Influence of the cutoff value $t'_{off}{}^{0.5}$ on the slope m'_{st} (simulated data).

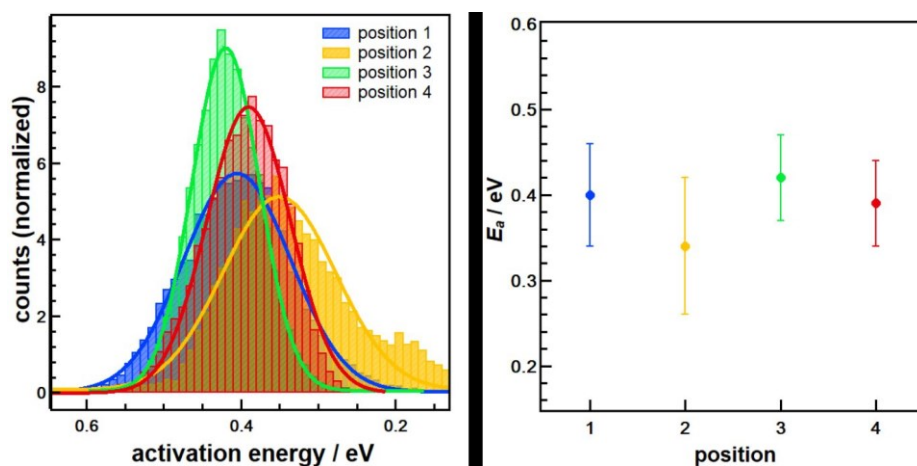


Fig. S10: Results of a bootstrap analysis for the activation energy on the four different positions on the same particle as indicated in Fig. S2. **Left:** Bootstrap Analysis were performed for each position with 10000 iterations of randomized sampling und subsequent linear fitting of $\ln(D)$ versus $1/T$. The resulting activation energy distributions are normalized to an integral of unity. **Right:** Position dependent activation energies and corresponding uncertainties obtained from a Gaussian fit.

(1) Bhushan, B.; Fuchs, H. *Applied Scanning Probe Methods II*, 1st ed.; Springer-

Verlag Berlin Heidelberg, 2006. <https://doi.org/10.1007/b139097>.

- (2) Moradabadi, A.; Kaghazchi, P.; Rohrer, J.; Albe, K. Influence of Elastic Strain on the Thermodynamics and Kinetics of Lithium Vacancy in Bulk LiCoO₂. *Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.015402>.

A3.1) Veröffentlichung 3

Characterization of Vegard Strain related to Exceptionally Fast Cu-Chemical Diffusion in $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ by an Advanced Electrochemical Strain Microscopy Method

Sebastian Badur,[†] Diemo Renz,[‡] Marvin Cronau,[‡] Thomas Göddenhenrich,[†]

Dirk Dietzel,^{†,¶} Bernhard Roling,^{*,‡} and André Schirmeisen^{*,†,¶}

[†]*Institute of Applied Physics, Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen, Germany*

[‡]*Department of Chemistry, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg, Germany*

[¶]*Center for Materials Research, Justus-Liebig-Universität, 35392 Gießen, Germany*

E-mail: roling@staff.uni-marburg.de; andre.schirmeisen@ap.physik.uni-giessen.de

Abstract

Electrochemical strain microscopy (ESM) has been developed with the aim of measuring Vegard strains in mixed ionic-electronic conductors (MIECs), such as electrode materials for Li-ion batteries, caused by local changes in the chemical composition. In this technique, a voltage-biased AFM tip is used in contact resonance mode. However, extracting quantitative strain information from ESM experiments is highly challenging due to the complexity of the signal generation process. In particular, electrostatic interactions between tip and sample contribute significantly to the measured ESM signals, and the separation of Vegard strain-induced signal contributions from electrostatically

induced signal contributions is by no means a trivial task. Recently, we have published a compensation method for eliminating frequency-independent electrostatic contributions in ESM measurements. Here, we demonstrate the potential of this method for detecting Vegard strain in MIECs by choosing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ as a model-type MIEC with an exceptionally high Cu chemical diffusion coefficient. Even for this material, Vegard strains are only measurable around and above room-temperature and with proper elimination of electrostatics. The analysis of the measured Vegard strains gives strong indication that due to a high charge transfer resistance at the tip/interface, the local Cu concentration variations are much smaller than predicted by the local Nernst equation. This suggests that charge transfer resistances have to be analyzed in more detail in future ESM studies.

Keywords

atomic force microscopy, electrochemical strain microscopy, Vegard strain, $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$

Introduction

The growing efforts towards ecological sustainability put an ever increasing focus on the problem of energy storage, which is e.g. crucial to replace fossil fuels by renewable energies in the automotive sector. In this context, the optimization of electrochemical systems for energy storage does not only involve the application of materials with optimized chemical compositions,¹ but recent analysis also has highlighted the potential impact of the materials nanostructures, with e.g. grain boundaries or interface regimes showing improved transport properties.^{2–9} Gaining nanoscale insight into the correlation between structure and electrochemical transport properties is thus not only a problem of fundamental interest,^{10–12} but it is also considered essential for further improvement of high-performance energy storage devices.¹³ Consequently, the conventional approaches to measure macroscopic transport pa-

rameters need to be complemented by analyses at the nanoscale.

In order to monitor electrochemical processes with nanoscale resolution, a number of experimental techniques have been developed in recent years.^{14–16} In particular, atomic force microscopy (AFM) based methods are often used, since applying voltages to a conductive AFM-tip allows to transfer classical concepts to the nanoscale, with the AFM tip acting as a nano-electrode. For example, in time-domain electrostatic force spectroscopy (TDESf), the time-dependent change of the electrostatic field strength between an oscillating AFM-tip and the sample after voltage-switching can be correlated to the ion dynamics in solid electrolytes.^{17–20} Alternatively, local ionic transport properties can be correlated to the growth characteristics of metallic nanoparticles, that develop by redox reactions under application of cathodic overpotentials between tip and sample.^{21–27}

In the case of mixed ionic-electronic conductors (MIECs), acting as electrode materials in batteries, electrochemically induced changes in the chemical composition lead to Vegard strains, i.e. to the expansion or contraction of the material. For the local detection of such Vegard strains, the so-called electrochemical strain microscopy (ESM) technique has been developed.^{28,29} In this technique, an ac voltage bias of tip at the contact resonance frequency leads to local chemical composition changes underneath the tip and thus to a local Vegard strain (see Fig. 1). The oscillating Vegard strain drives the contact resonance oscillation of the tip. Consequently, the method makes use of a contact-resonance amplification of the signal.^{30–35}

However, not only Vegard strains contribute to the measured ESM signals, but also electrostatic interactions between tip and sample.^{13,36,37} In several cases, the electrostatically induced ESM signals were considered to be even the dominant signals.^{38,39} Furthermore, it has been shown that also local contact mechanics at the tip/sample interface and the resulting dynamic lever shape during the contact resonance oscillation exert a strong influence on the measured signals.^{36,40,41}

Advanced methods for eliminating electrostatic effects are known from the closely related

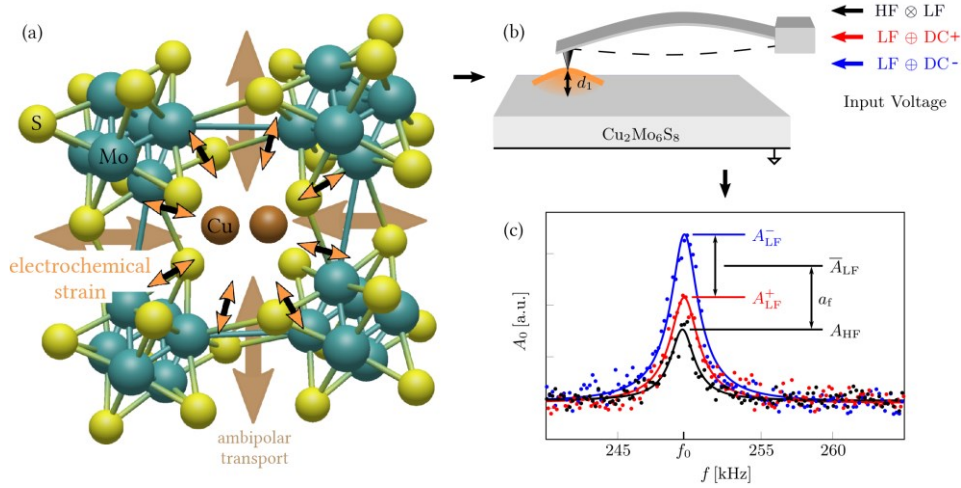


Figure 1: Scheme of material and setup. (a) Voltage driven ambipolar transport on the Chevrel-phase $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ induces Vegard-strain due to change of ionic concentration. (b) The input voltages and the Vegard-strain d_1 drive the cantilever oscillation. (c) A frequency related parameter a_f is extracted from the resonance oscillation. These resonance curves are measured at 300 K.

piezoresponse force microscopy (PFM): The so-called contact Kelvin Probe Force Microscopy (cKPFM) allows the quantitative measurement of electrostatic tip-sample interactions and its separation from electromechanical forces by continuous tracking of the local contact potential in combination with PFM measurements.^{39,42–44} Another recently introduced approach relies on the utilization of a laser Doppler vibrometer (LDV).^{38,45} With this technique, non-local electrostatic signal contributions are effectively eliminated. Collins et al. showed that ESM hysteresis during voltage spectroscopy on ion conducting glasses, which is measured by conventional ESM/PFM setups and which had often been misunderstood as Vegard strain, can in fact be attributed to charge injection and electrostatic interactions.³⁸ However, to our knowledge, none of these advanced techniques have been successfully applied to mixed conducting electrode materials in order to probe Vegard strains.

In order to eliminate the influence of electrostatics and contact mechanical signal contributions without loosing resonance enhancement, we recently proposed a new compensa-

tion method based on band excitation, which exploits the distinct frequency dependences of Vegard strain and electrostatic contributions.⁴⁶ Here, we demonstrate the potential of this method for detecting Vegard strains in MIECs by choosing $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ as a model-type MIEC material with an exceptionally high Cu chemical diffusion coefficient of $D_{\text{Cu}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 300K (compare Fig. S1). Note that this value is about 5 to 6 orders of magnitude higher than the lithium diffusion coefficient in the common LIB electrode material LiCoO_2 ($D_{\text{Li}} \approx 10^{-11}$ to $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$).⁴⁷⁻⁴⁹ Thus, it is expected that the Vegard strains in $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ at typical contact resonance frequencies of several 100 kHz are considerably higher than those in typical LIB electrode materials.

$\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ belongs to the family of Chevrel phases with the general formula $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{T}_8$ (M = metal, T = S, Se), which are especially known for their remarkable intercalation chemistry.⁵⁰⁻⁵² Mo_6S_8 and Mo_6Se_8 do not only allow ultra fast and reversible insertion of monovalent cations like Li^+ or Na^+ but also of divalent cations like Cu^{2+} , Zn^{2+} or Mg^{2+} .⁵²⁻⁵⁴ The Chevrel phase family contains various promising candidates for the development of high-performance rechargeable batteries, which might serve as an alternative to lithium ion batteries (LIBs).^{50,55-58} Especially, $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ -based systems are of great interest due to the high theoretical capacity and the great disposability of magnesium.⁵⁶

By applying the new compensation method⁴⁶ to $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, we demonstrate that a proper elimination of electrostatic contributions is essential for quantitative measurements of Vegard strains. Even with such a proper elimination, Vegard strains can only be detected around and above room temperature. Our results give strong indication that a high charge transfer resistance at the tip/sample interface results in Cu concentration variations, which are much smaller than expected from the local Nernst equation.

Results and Discussion

All ESM measurements were performed on $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ using an atomic force microscope under ultrahigh vacuum conditions, where the sample temperature T was systematically varied between 200 K and 400 K (see materials & methods for details). As shown in Fig. 1b, all electrical voltages were applied to the conductive diamond tip of the cantilever, with the counter electrode at the backside of the sample set to ground potential.

In our experiments, three different excitation voltages were used: (i) low frequency excitation with positive DC voltage offset ($\text{LF} \oplus \text{DC}^+$), (ii) low frequency excitation with negative DC voltage offset ($\text{LF} \oplus \text{DC}^-$), and (iii) an LF modulated high frequency voltage ($\text{HF} \otimes \text{LF}$). For each of these excitations, the corresponding resonant oscillation amplitudes A_{LF}^+ , A_{LF}^- , and A_{HF} (Fig. 1c) were resolved by band excitation (BE)^{59,60} and recorded in addition to the topography signal of the AFM.

For estimating the magnitude of the Vegard strain, compositional variations induced by the voltage-bias tip have to be integrated over the diffusion length of the experiment. Therefore, the Vegard strain is expected to be proportional to the diffusion length L_D ,³⁰

$$d_1(\omega, T) \propto L_D = \sqrt{\frac{D(T)}{\omega}} \quad (1)$$

as long as L_D is smaller than the tip diameter. At low frequencies ($f_{\text{LF}} \approx 250$ kHz) and at high frequencies ($f_{\text{HF}} \approx 10$ MHz), we obtain diffusion lengths of $L_D \approx 14$ nm and $L_D \approx 2$ nm, respectively. Consequently, we expect significant contributions of Vegard strain to the ESM signal only at low frequencies, while the high-frequency measurements are dominated by electrostatic effects.⁴⁶

Based on these considerations, the Vegard strain at 250 kHz is given to a very good approximation by $d_1 \approx a_f = \bar{A}_{\text{LF}} - A_{\text{HF}}$, using the average LF amplitude $\bar{A}_{\text{LF}} = (A_{\text{LF}}^- + A_{\text{LF}}^+)/2$ and the reference amplitude A_{HF} , which is independent of both applied DC-voltages.

To illustrate the compensation method, Fig. 2 shows spatially resolved measurements

of \bar{A}_{LF} , A_{HF} , and a_f in comparison with the topography. The ESM-data was recorded for an $(0.8\,\mu\text{m} \times 0.8\,\mu\text{m})$ area, while voltages of $U_{\text{ac}} = 1\,\text{V}$ and $U_{\text{dc}} = \pm 1\,\text{V}$ were applied. All resonance amplitudes have been derived by band excitation covering a frequency range from 80 kHz to 320 kHz with 20 times averaging.

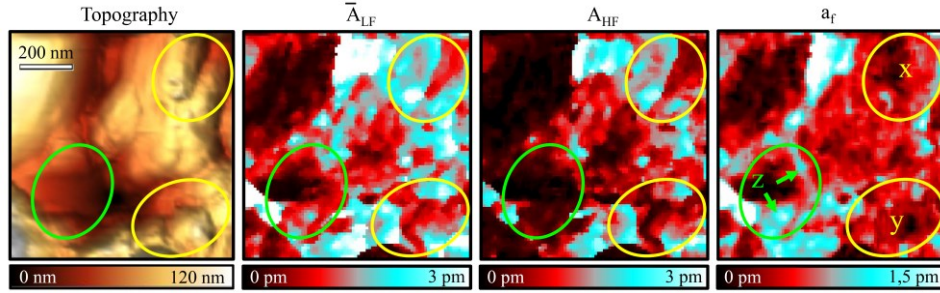


Figure 2: Electrochemical strain microscopy (ESM) on $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ performed at room temperature with voltages of $U_{\text{AC}} = 1\,\text{V}$ and $U_{\text{DC}} = \pm 1\,\text{V}$. (a) Topography, (b) average low frequency response \bar{A}_{LF} , (c) high frequency response A_{HF} , and (d) the frequency related parameter a_f . 3 regions have been marked to illustrate different strain related contrast (see main text for details)

From Fig. 2 we can see that the signals related to the cantilever oscillations are highly dependent on location: (x, y) In these two regions, we find that both \bar{A}_{LF} and A_{HF} show high and low oscillation amplitudes, while the corresponding signal amplitudes of a_f remain relatively constant around 0.5 pm. This suggests that unwanted signal contributions related to electrostatics and topographic effects dominate both \bar{A}_{LF} and A_{HF} , but are effectively eliminated in a_f , although both regions (x) and (y) show a certain roughness related to the very granular structure of the material. Thus we benefit from using a method that is less-susceptible to mechanical cross-talk.⁴⁶ Finally, it is known that ambipolar diffusion depends on crystallographic orientation and grain size and can be favored at defects such as grain boundaries.^{61,62} Such effects appear to be evident in region (z), where large values of \bar{A}_{LF} and a_f , but not of A_{HF} , are observed, suggesting large contributions of Vegard strain to the low-frequency signals.

As a next step, we performed temperature-dependent ESM measurements in a range

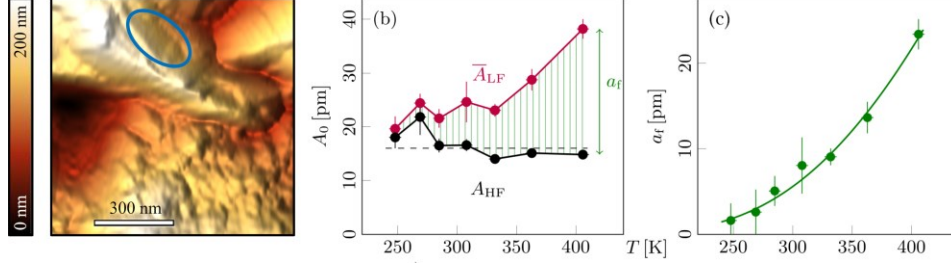


Figure 3: (a) Topography of the $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ surface with an indication of the area under investigation in (b,c). (b) Linear plot of amplitudes A_{HF} (black) and \bar{A}_{LF} (red) averaged over the outlined region. The HF amplitude is constant over the temperature range, while the average LF amplitude increases with temperature. (c) The parameter a_f extracted from (b) increases exponentially in temperature.

from 250 K up to 400 K on a homogeneous area on top of a single large grain, as indicated by the outline in Figure 3. For a clear detection of signals also at low temperatures, we used $U_{\text{ac}} = 2.5 \text{ V}$ and $U_{\text{dc}} = \pm 2.5 \text{ V}$. We find that the average values of \bar{A}_{LF} within the marked area are increasing with temperature, while A_{HF} remains almost constant with an amplitude of about 16 pm (Figure 3b). The small temperature dependence of A_{HF} supports our argument given above that the A_{HF} signal is governed by electrostatic interactions. For technical reasons (see Materials and Methods section), slight variations in A_{HF} may result from differences in sensitivity and normal force. However, since both A_{HF} and \bar{A}_{LF} are equally affected by this, the effects largely cancel out when calculating a_f . Ultimately, a_f increases strongly with increasing temperature and exhibits values ranging from roughly 2 pm at 250 K up to 25 pm at 400 K (Fig. 3c).

According to Eq. 1, the temperature dependence of the Vegard strain a_f should be influenced by the temperature dependence of the chemical diffusion coefficient $D(T)$. Macroscopic measurements of $D(T)$ by means of impedance spectroscopy yield an Arrhenius-type temperature dependence $D(T) \propto e^{-E_{\text{A}}/RT}$ with an activation energy $E_{\text{macro}} = 23.0 \pm 1.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, (see Fig. S1 and related information in the Supporting Information). If the temperature dependence of the Vegard strain a_f was exclusively due to temperature dependence of the

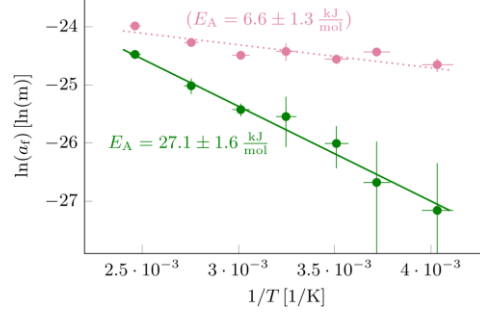


Figure 4: Arrhenius Plots of the ESM data recorded for a single grain (see Figure 3): (Green) Frequency dependent parameter of the Vegard strain a_f plotted vs the inverse temperature. (Red) Average LF amplitude \bar{A}_{LF} plotted vs. the inverse temperature. In both cases, the slope represents an activation energy barrier E_A for ambipolar diffusion with quantitative values as indicated in the figure. Please note that the temperature-dependent analysis of \bar{A}_{LF} does not result in a meaningful energy barrier for ambipolar diffusion, but was rather added to highlight the problems, that can arise from temperature independent contributions, which significantly reduce the slope

chemical diffusion coefficient, the activation energy in the ESM experiments would be given by:

$$E_A = -2R \frac{\partial \ln a_f(T)}{\partial (1/T)} \quad (2)$$

In Fig. 4, we show an Arrhenius plot of $a_f(T)$ (green symbols) yielding an activation energy of $E_A = 27.1 \pm 1.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, which is close to the macroscopic value for $D(T)$. We added also the data for the low-frequency signal \bar{A}_{LF} (red data points) to Fig. 4. The weak temperature dependence of \bar{A}_{LF} as compared to $a_f(T)$, as already evident in Fig. 3, points to the significant contribution of electrostatics to the \bar{A}_{LF} and emphasizes the importance of the compensation method.

Next we analyze the results obtained for the Vegard strains $d_1 \approx a_f$ in relation to theoretical predictions. In Balke et al.,⁶³ the following relation between the Vegard strain d_1

and the applied ac voltage U_{ac} is given:

$$d_1 = 2(1 + \nu) \beta \frac{U_{ac}}{\eta} \sqrt{\frac{D}{\omega}} \quad (3)$$

Here, ν and β denote Poisson's ratio and the Vegard coefficient, respectively. The Vegard coefficient relates the relative expansion or contraction of the crystal lattice to the relative variation in the Cu concentration. The quantity $\eta = U_{ac} \cdot c_{Cu} / \Delta c_{Cu}$ relates the applied ac voltage to the periodic relative variation in the Cu concentration at the tip/sample interface. Consequently, the relative Cu concentration variation can be written as:

$$\frac{\Delta c_{Cu}}{c_{Cu}} = \frac{d_1}{2(1 + \nu) \beta \sqrt{\frac{D}{\omega}}} \quad (4)$$

Typical values for Poisson's ratio are around 0.25. In order to estimate the Vegard coefficient β , we average over all crystal orientations of the hexagonal $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ lattice by considering the total volume of the crystal lattice V as a function of the Cu content x . This approach is required since the radial chemical diffusion below the AFM-tip always leads to a geometrical averaging effect, even in a single measurement.

From x-ray diffraction data in Ref.,⁶⁴ the estimated Vegard coefficient around $x = 2$ is $\beta \approx \frac{1}{3} \frac{d \ln V}{d \ln x} = 0.03$. With $D_{Cu}(300 \text{ K}) = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\omega \approx 2\pi \cdot 250 \text{ kHz}$ and $d_1(300 \text{ K}) \approx a_f(300 \text{ K}) = 5 \text{ pm}$, we find that $\frac{\Delta c_{Cu}}{c_{Cu}}(300 \text{ K}) = \frac{\Delta x_{Cu}}{x_{Cu}}(300 \text{ K}) \approx 0.005$.

From the galvanostatic titration curves shown in Ref.,⁶⁴ it is evident that such tiny concentration changes correspond to only a few mV changes in the thermodynamic reduction potential of $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$. Considering the applied ac voltage $U_{ac} = 2.5 \text{ V}$, this implies that there must be a huge resistance R_{CT} (and thus overpotential) for electronic charge transfer at the tip/sample interface. In the ESI Part B, the overall resistance $R_{total} = R_{CT} + R_D$, with R_D denoting the spreading diffusion resistance of the probed subvolume, was estimated based on the assumption that the measured Vegard strain depends essentially on the charge flow and that orientation-dependent strain effects are of second order. As shown in the online

supporting material (Part B), R_{total} is around $5 \cdot 10^{10} \Omega$. For comparison, the spreading diffusion resistance of the probed subvolume below the tip was estimated to be around $3 \cdot 10^5 \Omega$. i.e. about five orders of magnitude lower than R_{CT} (see Supporting Material, Part B). This implies that $R_{CT} \approx R_{total} \approx 5 \cdot 10^{10} \Omega$. While the absolute charge transfer resistance is high, the area-normalized value $10^{-1} \Omega \text{cm}^2$ is comparably low (nominal AFM tip radius of about 10 nm). These estimations confirm that the charge flow and Vegard strain are limited by interfacial charge transfer rather than chemical diffusion in the probed subvolume, which is in contrast to the assumption made in former ESM studies that charge transfer resistances were small or even negligible.^{63,65} Thus, in future ESM measurements, more attention has to be paid to contact or charge transfer resistances at the tip/sample interface. If these resistances can be reduced, e.g. by using suitable tips and/or by removing possible resistive layers at the sample surface, larger ESM signals at lower ac voltages should be detectable.

Conclusion

A recently introduced compensation method for the separation of electrostatic and electromechanical signal (e.g. Vegard strain) contributions in electrochemical strain microscopy (ESM) has been applied to the mixed ion/electron conductor (MIEC) $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, a model-type material with an extraordinary high copper diffusion coefficient of $D_{Cu} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. To our knowledge, this work presents the first temperature-dependent Vegard strain measurements by an advanced ESM method. The potential of the new method was demonstrated by temperature-dependent measurements on a single grain, clearly achieving a successful separation of a temperature-independent electrostatic contribution and a thermally activated Vegard strain. We found that even for this material, the contributions of Vegard strain and of electrostatics to the overall ESM signal are in the same range at room temperature. Thus, elimination of electrostatic contributions is crucial for detecting and analyzing Vegard strain contributions. Our results give strong indication that in the case of $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, the

Vegard strain is limited by a large charge transfer resistance at the tip/sample interface and not by chemical diffusion in the probed subvolume of the sample. Thus, in future ESM measurements, more attention should be paid to contact / charge transfer resistances at the tip/sample interface.

MATERIALS AND METHODS

All temperature-dependent AFM measurements have been performed under ultra-high vacuum conditions using a variable temperature atomic force microscope (VT-AFM) by ScientaOmicron. The temperature-dependent experiments have been performed as a series of spatially resolved ESM measurements at fixed temperatures between 200 K up to 400 K. During temperature changes, we have carefully monitored and tracked the sample position to eliminate drift effects. Thereby, the exact same area of the sample was analyzed at each temperature.

The AFM was operated in contact mode using a normal force setpoint of 10 nN. After each temperature change, the laser spot position on the cantilever was readjusted, a procedure with potentially minor influence on the normal force. Throughout the experiments we used commercial cantilevers with a conductive and non-abrasive single crystal diamond tip (Adama Innovations, AD-E-0.5-AS). These cantilevers are characterized by a nominal tip radius of $R \lesssim 10$ nm, a spring constant of 0.5 N/m, and a free resonance frequency of 30 kHz.

$\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ was synthesized from its elements by heating in a sealed silica tube for a couple of days. After that, the material was quenched, ground, and cold-pressed in a procedure similar to Dudley et al.^{46,66}

$\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ was synthesized by stoichiometric reaction of RbCl (Chempur, 99.9%), CuCl (Alfa Aesar, 99.999%) and CuI (Acros Organics, 99.995%). The synthetic steps were performed under argon atmosphere. The powders were mixed in an agate mortar and filled

into a quartz ampoule. The ampoule was sealed under vacuum and heated to 750 °C with heating rate of 30 °C/h. The temperature was kept constant for 12 h until it was quenched to room temperature. The powder was pressed with 106 MPa using a P/O Weber precision press tool.

Acknowledgement

DD and BR acknowledge support by the German Research Foundation (Projects DI917/7-1 and Ro1213/14-1).

Notes:

The authors declare no competing financial interest.

References

- (1) Lu, Y.; Zhang, Q.; Chen, J. Recent progress on lithium-ion batteries with high electrochemical performance. *Science China Chemistry* **2019**, *62*, 533–548.
- (2) Sata, N.; Eberman, K.; Eberl, K.; Maier, J. Mesoscopic Fast Ion Conduction in Nanometre-Scale Planar Heterostructures. *Nature* **2000**, *408*, 946–949.
- (3) Sata, N. Enhanced Ionic Conductivity and Mesoscopic Size Effects in Heterostructures of BaF₂ and CaF₂. *Solid State Ionics* **2002**, *154-155*, 497–502.
- (4) Zhu, J.; Lu, L.; Zeng, K. Nanoscale Mapping of Lithium-Ion Diffusion in a Cathode within an All-Solid-State Lithium-Ion Battery by Advanced Scanning Probe Microscopy Techniques. *ACS Nano* **2013**, *7*, 1666–1675.
- (5) Indris, S.; Heitjans, P.; Roman, H. E.; Bunde, A. Nanocrystalline versus Microcrystalline Li₂ O: B₂O₃ Composites: Anomalous Ionic Conductivities and Percolation theory. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2889–2892.

- (6) Schirmeisen, A.; Taskiran, A.; Fuchs, H.; Bracht, H.; Murugavel, S.; Roling, B. Fast Interfacial Ionic Conduction in Nanostructured Glass Ceramics. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 225901.
- (7) Yang, S.; Yan, B.; Lu, L.; Zeng, K. Grain Boundary Effects on Li-Ion Diffusion in a $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ Thin Film Cathode Studied by Scanning Probe Microscopy Techniques. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 94000–94009.
- (8) Xia, H.; Lu, L. Texture Effect on the Electrochemical Properties of LiCoO_2 Thin Films prepared by PLD. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7014–7021.
- (9) Fabbri, E.; Pergolesi, D.; Traversa, E. Ionic Conductivity in Oxide Heterostructures: The Role of Interfaces. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2010**, *11*, 054503.
- (10) Zhang, B.; Tan, R.; Yang, L.; Zheng, J.; Zhang, K.; Mo, S.; Lin, Z.; Pan, F. Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes. *Energy Storage Materials* **2018**, *10*, 139–159.
- (11) Sata, N.; Jin-Phillipp, N.; Eberl, K.; Maier, J. Enhanced ionic conductivity and mesoscopic size effects in heterostructures of BaF_2 and CaF_2 . *Solid State Ionics* **2002**, *154*, 497–502.
- (12) Indris, S.; Heitjans, P.; Roman, H. E.; Bunde, A. Nanocrystalline versus microcrystalline $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ composites: anomalous ionic conductivities and percolation theory. *Physical Review Letters* **2000**, *84*, 2889.
- (13) Kalinin, S. V.; Dyck, O.; Balke, N.; Neumayer, S.; Tsai, W.-Y.; Vasudevan, R.; Lingerfelt, D.; Ahmadi, M.; Ziatdinov, M.; McDowell, M. T., et al. Toward Electrochemical Studies on the Nanometer and Atomic Scales: Progress, Challenges, and Opportunities. *ACS nano* **2019**, *13*, 9735–9780.

- (14) Wang, Z.; Kotobuki, M.; Lu, L.; Zeng, K. Nanoscale characterization of solid electrolyte by Scanning Probe Microscopy techniques. *Electrochimica Acta* **2020**, *334*, 135553.
- (15) Kalinin, S.; Balke, N.; Jesse, S.; Tselev, A.; Kumar, A.; Arruda, T. M.; Guo, S.; Proksch, R. Li-ion dynamics and reactivity on the nanoscale. *Materials Today* **2011**, *14*, 548–558.
- (16) Bentley, C. L.; Edmondson, J.; Meloni, G. N.; Perry, D.; Shkirskiy, V.; Unwin, P. R. Nanoscale electrochemical mapping. *Analytical chemistry* **2018**, *91*, 84–108.
- (17) Schirmeisen, A.; Roling, B. Characterizing ion dynamics in nanoscopic volumes: time-domain electrostatic force spectroscopy on solid electrolytes. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly* **2009**, *140*, 1103–1112.
- (18) Taskiran, A.; Schirmeisen, A.; Fuchs, H.; Bracht, H.; Roling, B. Time-domain electrostatic force spectroscopy on nanostructured lithium-ion conducting glass ceramics: analysis and interpretation of relaxation times. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 5499–5505.
- (19) Schirmeisen, A.; Taskiran, A.; Fuchs, H.; Bracht, H.; Murugavel, S.; Roling, B. Fast interfacial ionic conduction in nanostructured glass ceramics. *Physical Review Letters* **2007**, *98*, 225901.
- (20) Schirmeisen, A.; Taskiran, A.; Fuchs, H.; Roling, B.; Murugavel, S.; Bracht, H.; Natrup, F. Probing ion transport at the nanoscale: Time-domain electrostatic force spectroscopy on glassy electrolytes. *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 2053–2055.
- (21) Kruempelmann, J.; Reinhardt, H.; Yada, C.; Rosciano, F.; Hampp, N.; Roling, B. AFM tip-induced metal particle formation on laser-structured and on unstructured surfaces of solid-state ion conductors. *Solid State Ionics* **2013**, *234*, 46–50.

- (22) Arruda, T. M.; Kumar, A.; Kalinin, S. V.; Jesse, S. The partially reversible formation of Li-metal particles on a solid Li electrolyte: applications toward nanobatteries. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 325402.
- (23) Arruda, T. M.; Kumar, A.; Kalinin, S. V.; Jesse, S. Mapping Irreversible Electrochemical Processes on the Nanoscale: Ionic Phenomena in Li Ion Conductive Glass Ceramics. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4161–4167.
- (24) Krümpelmann, J.; Dietzel, D.; Schirmeisen, A.; Yada, C.; Rosciano, F.; Roling, B. Nanoscale Electrochemical Measurements on a Lithium-Ion Conducting Glass Ceramic: In-Situ Monitoring of the Lithium Particle Growth. *Electrochem. Commun.* **2012**, *18*, 74–77.
- (25) Kumar, A.; Arruda, T. M.; Tselev, A.; Ivanov, I. N.; Lawton, J. S.; Zawodzinski, T. A.; Butyaev, O.; Zayats, S.; Jesse, S.; Kalinin, S. V. Nanometer-Scale Mapping of Irreversible Electrochemical Nucleation Processes on Solid Li-Ion Electrolytes. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1621.
- (26) Kumar, A.; Chen, C.; Arruda, T. M.; Jesse, S.; Ciucci, F.; Kalinin, S. V. Frequency spectroscopy of irreversible electrochemical nucleation kinetics on the nanoscale. *Nanoscale* **2013**, *5*, 11964–11970.
- (27) Lushta, V.; Dietzel, D.; Roling, B.; Schirmeisen, A. Nanoscale Characterization of Ion Mobility by Temperature-Controlled Li-Nanoparticle Growth. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 5476–5483.
- (28) Balke, N.; Jesse, S.; Kim, Y.; Adamczyk, L.; Ivanov, I. N.; Dudney, N. J.; Kalinin, S. V. Decoupling electrochemical reaction and diffusion processes in ionically-conductive solids on the nanometer scale. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7349–7357.
- (29) Kalinin, S. V.; Kumar, A.; Balke, N.; McCorkle, M.; Guo, S.; Arruda, T.; Jesse, S.

ESM of Ionic and Electrochemical Phenomena on the Nanoscale. *Advanced Materials and Processes* **2011**, 169.

- (30) Morozovska, A. N.; Eliseev, E. A.; Balke, N.; Kalinin, S. V. Local probing of ionic diffusion by electrochemical strain microscopy: Spatial resolution and signal formation mechanisms. *Journal of Applied Physics, Volume 108, Issue 5, pp. 053712-053712-21 (2010)*. **2010**, 108, 053712–053712.
- (31) Li, J.; Li, J.-F.; Yu, Q.; Chen, Q. N.; Xie, S. Strain-based scanning probe microscopies for functional materials, biological structures, and electrochemical systems. *Journal of Materiomics* **2015**, 1, 3–21.
- (32) Balke, N.; Jesse, S.; Yu, P.; Carmichael, B.; Kalinin, S. V.; Tselev, A. Quantification of surface displacements and electromechanical phenomena via dynamic atomic force microscopy. *Nanotechnology* **2016**, 27, 425707.
- (33) Alikin, D. O.; Romanyuk, K. N.; Slautin, B. N.; Rosato, D.; Shur, V. Y.; Kholkin, A. L. Quantitative characterization of the ionic mobility and concentration in Li-battery cathodes via low frequency electrochemical strain microscopy. *Nanoscale* **2018**,
- (34) Schön, N.; Gunduz, D. C.; Yu, S.; Tempel, H.; Schierholz, R.; Hausen, F. Correlative Electrochemical Strain and Scanning Electron Microscopy for Local Characterization of the Solid State Electrolyte $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, 9, 1564–1572.
- (35) Simolka, M.; Heim, C.; Friedrich, K.; Hiesgen, R. Visualization of Local Ionic Concentration and Diffusion Constants Using a Tailored Electrochemical Strain Microscopy Method. *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, 166, A5496–A5502.
- (36) Lushta, V.; Bradler, S.; Roling, B.; Schirmeisen, A. Correlation between drive amplitude and resonance frequency in electrochemical strain microscopy: Influence of electrostatic forces. *Journal of Applied Physics* **2017**, 121, 224302.

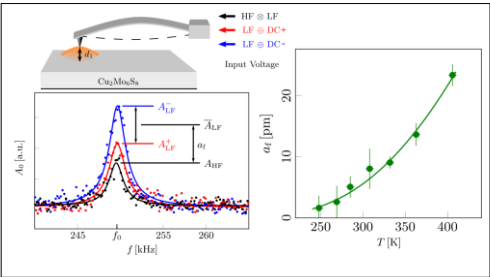
- (37) Balke, N.; Jesse, S.; Carmichael, B.; Okatan, M. B.; Kravchenko, I. I.; Kalinin, S. V.; Tselev, A. Quantification of in-contact probe-sample electrostatic forces with dynamic atomic force microscopy. *Nanotechnology* **2017**, *28*, 065704.
- (38) Collins, L.; Liu, Y.; Ovchinnikova, O. S.; Proksch, R. Quantitative Electromechanical Atomic Force Microscopy. *ACS nano* **2019**, *13*, 8055–8066.
- (39) Vasudevan, R. K.; Balke, N.; Maksymovych, P.; Jesse, S.; Kalinin, S. V. Ferroelectric or non-ferroelectric: Why so many materials exhibit “ferroelectricity” on the nanoscale. *Applied Physics Reviews* **2017**, *4*, 021302.
- (40) Bradler, S.; Schirmeisen, A.; Roling, B. Amplitude quantification in contact-resonance-based voltage-modulated force spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **2017**, *122*, 065106.
- (41) Yang, S. M.; Mazet, L.; Okatan, M. B.; Jesse, S.; Niu, G.; Schroeder, T.; Schamm-Chardon, S.; Dubourdieu, C.; Baddorf, A. P.; Kalinin, S. V. Decoupling indirect topographic cross-talk in band excitation piezoresponse force microscopy imaging and spectroscopy. *Applied Physics Letters, Volume 108, Issue 25, id.252902* **2016**, *108*, 252902.
- (42) Ziatdinov, M.; Kim, D.; Neumayer, S.; Collins, L.; Ahmadi, M.; Vasudevan, R. K.; Jesse, S.; Ann, M. H.; Kim, J. H.; Kalinin, S. V. Super-resolution and signal separation in contact Kelvin probe force microscopy of electrochemically active ferroelectric materials. *Journal of Applied Physics* **2020**, *128*, 055101.
- (43) Balke, N.; Maksymovych, P.; Jesse, S.; Kravchenko, I. I.; Li, Q.; Kalinin, S. V. Exploring Local Electrostatic Effects with Scanning Probe Microscopy: Implications for Piezoresponse Force Microscopy and Triboelectricity. *ACS Nano* **2014**, *8*, 10229–10236.
- (44) Yang, S. M.; Morozovska, A. N.; Kumar, R.; Eliseev, E. A.; Cao, Y.; Mazet, L.; Balke, N.; Jesse, S.; Vasudevan, R. K.; Dubourdieu, C.; Kalinin, S. V. Mixed

- electrochemical-ferroelectric states in nanoscale ferroelectrics. *NATURE PHYSICS* **2017**, *13*, 8.
- (45) Labuda, A.; Proksch, R. Quantitative measurements of electromechanical response with a combined optical beam and interferometric atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *5*.
- (46) Badur, S.; Renz, D.; Göddenhenrich, T.; Ebeling, D.; Roling, B.; Schirmeisen, A. Voltage- and Frequency-Based Separation of Nanoscale Electromechanical and Electrostatic Forces in Contact Resonance Force Microscopy: Implications for the Analysis of Battery Materials. *ACS Applied Nano Materials* **2020**,
- (47) Xie, J.; Imanishi, N.; Matsumura, T.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 362–370.
- (48) Tang, S. B.; Lai, M. O.; Lu, L. Li-ion diffusion in highly (0 0 3) oriented LiCoO₂ thin film cathode prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *4*.
- (49) Rho, Y. H.; Kanamura, K. Li + -Ion Diffusion in LiCoO₂ Thin Film Prepared by the Poly(vinylpyrrolidone) Sol-Gel Method. *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, *151*, A1406, Publisher: IOP Publishing.
- (50) Barbosa, J.; Prestipino, C.; Hernandez, O. J.; Paofai, S.; Dejoie, C.; Guilloux-Viry, M.; Boulanger, C. In Situ Synchrotron Powder Diffraction Study of Cd Intercalation into Chevrel Phases: Crystal Structure and Kinetic Effect. *Inorganic Chemistry* **2019**, *58*, 2158–2168, Publisher: American Chemical Society.
- (51) Levi, E.; Mitelman, A.; Aurbach, D.; Brunelli, M. Structural Mechanism of the Phase Transitions in the Mg-Cu-Mo₆S₈ System Probed by ex Situ Synchrotron X-ray Diffraction. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 5131–5142.

- (52) Levi, E.; Gershinsky, G.; Aurbach, D.; Isnard, O. Crystallography of Chevrel Phases, MMo_6T_8 ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Na}, \text{Mn}, \text{and Zn}, \text{T} = \text{S}, \text{Se}$) and Their Cation Mobility. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 8751–8758, Publisher: American Chemical Society.
- (53) Levi, E.; Gershinsky, G.; Aurbach, D.; Isnard, O.; Ceder, G. New Insight on the Unusually High Ionic Mobility in Chevrel Phases. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 1390–1399.
- (54) Levi, M.; Lancry, E.; Gizbar, H.; Gofer, Y.; Levi, E.; Aurbach, D. Phase transitions and diffusion kinetics during Mg^{2+} - and Li^{+} -ion insertions into the Mo_6S_8 chevrel phase compound studied by PITT. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 3201–3209.
- (55) Mei, L.; Xu, J.; Wei, Z.; Liu, H.; Li, Y.; Ma, J.; Dou, S. Chevrel Phase Mo_6T_8 ($\text{T} = \text{S}, \text{Se}$) as Electrodes for Advanced Energy Storage. *Small* **2017**, *13*, 1701441.
- (56) Levi, E.; Levi, M. D.; Chasid, O.; Aurbach, D. A review on the problems of the solid state ions diffusion in cathodes for rechargeable Mg batteries. *J Electroceram* **2009**, *7*.
- (57) Aurbach, D.; Lu, Z.; Schechter, A.; Gofer, Y.; Gizbar, H.; Turgeman, R.; Cohen, Y.; Moshkovich, M.; Levi, E. ChemInform Abstract: Prototype Systems for Rechargeable Magnesium Batteries. *ChemInform* **2001**, *32*.
- (58) Lee, B.; No, W. J.; Oh, S. H. Unravelling the role of interfacial chemistry evolution in the kinetics of zinc insertion into chevrel phase. *Journal of Power Sources* **2020**, *478*, 229086.
- (59) Jesse, S.; Kalinin, S. V. Band excitation in scanning probe microscopy: sines of change. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2011**, *44*, 464006.
- (60) Jesse, S.; Kalinin, S. V.; Proksch, R.; Baddorf, A. P.; Rodriguez, B. J. The band excitation method in scanning probe microscopy for rapid mapping of energy dissipation on the nanoscale. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 435503.

- (61) Yamakawa, S.; Yamasaki, H.; Koyama, T.; Asahi, R. Numerical study of Li diffusion in polycrystalline LiCoO₂. *Journal of power sources* **2013**, *223*, 199–205.
- (62) Eshghinejad, A.; Esfahani, E. N.; Lei, C.; Li, J. Resolving local electrochemistry at the nanoscale via electrochemical strain microscopy: Modeling and experiments. *arXiv preprint arXiv:1704.01158* **2017**,
- (63) Balke, N.; Jesse, S.; Morozovska, A. N.; Eliseev, E.; Chung, D. W.; Kim, Y.; Adamczyk, L.; Garcia, R. E.; Dudney, N.; Kalinin, S. V. Nanoscale Mapping of Ion Diffusion in a Lithium-Ion Battery Cathode. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 749–754.
- (64) Fischer, C.; Gocke, E.; Stege, U.; Schoellhorn, R. Molybdenum Cluster Chalcogenides: In Situ X-Ray Studies on the Formation of Cu_xMo₆S₈ via Electron/Ion Transfer. *Journal of Solid State Chemistry* **1993**, *102*, 54–68.
- (65) Chung, D.-W.; Balke, N.; Kalinin, S. V.; Garcia, R. E. Virtual Electrochemical Strain Microscopy of Polycrystalline LiCoO₂ Films. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158*, A1083.
- (66) Dudley, G. J.; Cheung, K. Y.; Steele, B. C. H. Solid-state electrochemical studies of the mixed conductor Cu_xMo₆S₈- I. Partial copper ion conductivity and chemical diffusion. *Journal of Solid State Chemistry* **1980**, *32*, 259–267.

Graphical TOC Entry



For Table of Contents Only

A3.2) Veröffentlichung 3 – SI

Supporting Information:
Characterization of Vegard Strain related to
Exceptionally Fast Cu-Chemical Diffusion in
 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ by Temperature Dependent
Electrochemical Strain Microscopy

Sebastian Badur,[†] Diemo Renz,[‡] Marvin Cronau,[‡] Thomas Göddenhenrich,[†]

Dirk Dietzel,^{†,¶} Bernhard Roling,^{*,§} and André Schirmeisen^{*,||,¶}

[†]*Institute of Applied Physics, Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16,
35392 Gießen, Germany*

[‡]*Department of Chemistry, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, 35032
Marburg, Germany*

[¶]*Center for Materials Research, Justus-Liebig-Universität, 35392 Gießen, Germany*

[§]*Department of Chemistry, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, 35032
Marburg, Germany*

^{||}*Institute of Applied Physics, Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16,
35392 Gießen, Germany*

E-mail: roling@staff.uni-marburg.de; andre.schirmeisen@ap.physik.uni-giessen.de

Supporting Information A

Complementary macroscopic impedance measurements have been performed (Fig. S1), using a sandwich cell (i.e. a system structured as solid electrolyte - mixed conductor - solid electrolyte). In such a system, electrons are blocked by the copper ion solid electrolyte and a concentration profile inside the mixed conducting $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ is built up, until a stationary state is reached at very low frequencies. The ambipolar diffusion coefficient can then be obtained from the measured impedance data by fitting a model (Eq. S1) developed by Jamnik, Maier and Pejovnik.¹

$$Z(\omega) = R_{\text{elec}} + \left(\frac{1}{R_{\text{ion}} + R_{\text{eon}}} \right)^{-1} + \frac{\left(R_{\text{ion}} - \left(\frac{1}{R_{\text{ion}} + R_{\text{eon}}} \right)^{-1} \right) \tanh \sqrt{\frac{i\omega L^2}{4D_{\text{Cu}}}}}{\sqrt{\frac{i\omega L^2}{4D_{\text{Cu}}} + \frac{i\omega(R_{\text{ion}} + R_{\text{eon}})C_{\text{el}}}{2}} \tanh \sqrt{\frac{i\omega L^2}{4D_{\text{Cu}}}}} \quad (\text{S1})$$

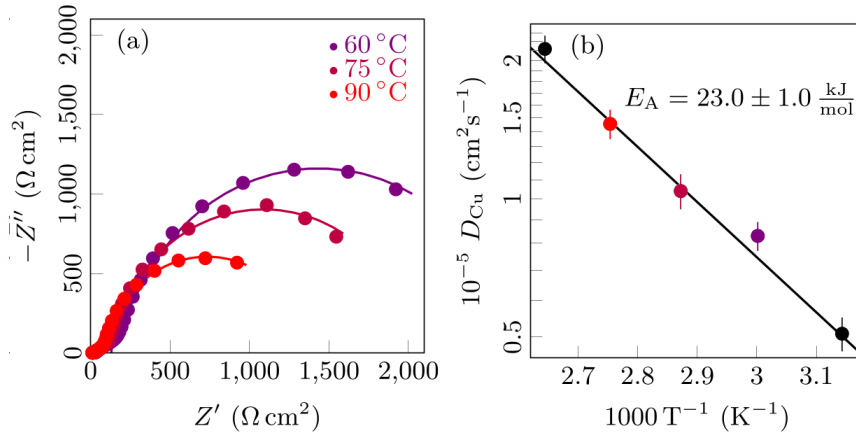


Figure S1: (a) Macroscopically measured impedance spectra for three different temperatures, fitted by Eq. S1. (b) The ambipolar diffusion coefficient follows an Arrhenius law with an activation energy of $23.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. The diffusion coefficient of copper was extrapolated to 300 K, yielding $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Here, Z is the overall impedance, ω is the angular frequency, R_{elec} is the electrolyte resistance, R_{ion} , and R_{eon} are the ionic and electronic resistance, respectively, of the mixed conductor, L is the thickness of the mixed conducting sample, D_{Cu} is the ambipolar diffusion coefficient of copper and C_{el} is the electrode capacitance. The temperature slope of the ambipolar diffusion coefficient then gives an activation energy of $E_{\text{macro}} = 23.0 \pm 1.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (Figure S1b). The diffusion coefficient of copper was extrapolated to 300 K, yielding $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Supporting Information B

We estimate the total resistance $R_{\text{total}} = R_{CT} + R_D$ during the ESM experiments:

$$R_{\text{total}} = |Z_{\text{total}}| = \frac{1}{C_{\text{total}}\omega} \quad (\text{S2})$$

with the total capacitance

$$C_{\text{total}} = \frac{\Delta n \cdot 2F}{U_{ac}} \quad (\text{S3})$$

Here, Z_{total} denotes the total complex impedance, while R_{CT} and R_D are the electronic charge transfer resistance at the tip/sample interface and the spreading diffusion resistance of the probed subvolume, respectively. Δn denotes the variation of the the molar amount of Cu in the probed subvolume, which can be written a:

$$\Delta n = c_{Cu} \cdot \frac{\Delta c_{Cu}}{c_{Cu}} \cdot V_P \quad (\text{S4})$$

Here, c_{Cu} is the bulk copper concentration and V_P ist the probed volume. The bulk copper concentration is given by:

$$c_{Cu} = \frac{x_{Cu} \cdot N_U}{V_{EZ} \cdot N_A} = 12 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^3 \quad (\text{S5})$$

where $x_{Cu} = 2$ is the copper content, $N_U = 3$ is the number of formular units per unit cell and $V_{EZ} = 820 \text{ \AA}^3$ is the volume of one unit cell.² The probed volume is approximated by a semi-ellipsoid with:

$$V_P \approx 2/3 \cdot \pi \cdot r_{tip}^2 \cdot l_{eff} \quad (S6)$$

For the AFM tip radius, we use the nominal value $r_{tip} \approx 10nm$. According to Ref.³, the effective diffusion length l_{eff} in an ac micro-/nano-electrode experiment is given by

$$l_{eff} = 4 \cdot \sqrt{\frac{DCu}{\omega}} \cdot \sqrt{(\Phi_1)^2 + (\Phi_2)^2} \quad (S7)$$

where Φ_1 and Φ_2 are functions of the dimensionless frequency $(r_{tip}\omega/D)$. We use pre-calculated values from Ref³ which are $\Phi_1 = 0.22$ and $\Phi_2 = 0.06$.

Combining Eqs. S2 to S7 and taking into account the relative Cu concentration variation at 300 K, $\frac{\Delta c_{Cu}}{c_{Cu}} \approx 0.005$, estimated from the Vegard strain, we obtain:

$$R_{total} \approx \frac{3U_{ac}}{2\pi r_{tip}^2 \cdot l_{eff} \cdot \Delta c_{Cu} \cdot zF\omega} = 5 \cdot 10^{10} \Omega \quad (S8)$$

Next, we compare this overall resistance to the spreading diffusion resistance R_D of the probed subvolume, which can be written as:⁴

$$\frac{R_D}{R_\infty} = \frac{|Z_D|}{R_\infty} = \left(\frac{r_{tip}}{l_{eff}} + 1 \right)^{-1} \quad (S9)$$

with the steady state diffusion resistance

$$R_\infty = \frac{1}{4r_{tip}\sigma_d} \quad (S10)$$

and

$$\sigma_d = \frac{(2F)^2 \cdot c_{Cu} \cdot DCu}{RT} \quad (S11)$$

With $D_{Cu} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $T = 300 \text{ K}$, this results in:

$$R_D \approx 3 \cdot 10^5 \Omega \quad (\text{S12})$$

Since the overall resistance R_{total} is more than five orders of magnitude larger than R_D , it follows for the charge transfer resistance that $R_{CT} \approx R_{total}$.

Supporting Information C

$\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ was synthesized from its elements by heating in a sealed silica tube for a couple of days. After that, the material was quenched, ground, and cold-pressed in a procedure similar to Dudley et al.^{5,6}

$\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ was synthesized by stoichiometric reaction of RbCl (Chempur, 99.9%), CuCl (Alfa Aesar, 99.999%) and CuI (Acros Organics, 99.995%). The synthetic steps were performed under argon atmosphere. The powders were mixed in an agate mortar and filled into a quartz ampoule. The ampoule was sealed under vacuum and heated to 750°C with heating rate of $30^\circ\text{C}/\text{h}$. The temperature was kept constant for 12 h until it was quenched to room temperature. The powder was pressed with 106 MPa using a P/O Weber precision press tool.

For the macroscopic AC impedance measurements a sandwich cell was assembled. To this end, the prepared $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ powder was pressed into a 6 mm pellet by applying a pressure of 106 MPa at room temperature for 15 minutes, using a P/O Weber precision press tool with stainless steel discs. The thickness of the $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ pellet was measured using a micrometer screw gauge from Mitutoyo to be 1.2 mm. Then, the $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ was stacked between two prepressed $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ electrolyte⁷ pellets and placed between two layers of copper foil. To ensure good contact between the layers, the sample was mounted into an air-tight two-electrode sample cell using a spring to exert pressure on the sample. A Novocontrol Alpha-AK impedance analyzer was used over a frequency range of 10^5 Hz to

10^{-4} Hz, using an AC voltage of 5 mV. The measurements were carried out at temperatures between 45 and 105 °C, controlled by a Novocontrol Quatro Cryosystem. Fitting of the impedance spectra was carried out by means of the RelaxIS software (RHD instruments), using a model developed by Jamnik, Maier and Pejovnik.¹

References

- (1) Jamnik, J.; Maier, J.; Pejovnik, S. A powerful electrical network model for the impedance of mixed conductors. *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 4139–4145.
- (2) Fischer, C.; Gocke, E.; Stege, U.; Schoellhorn, R. Molybdenum Cluster Chalcogenides: In Situ X-Ray Studies on the Formation of $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ via Electron/Ion Transfer. *Journal of Solid State Chemistry* **1993**, *102*, 54–68.
- (3) Fleischmann, M.; Pons, S. The behavior of microdisk and microring electrodes. Mass transport to the disk in the unsteady state. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1988**, *250*, 285–292.
- (4) Rotenberg, Z. A.; Dribinskii, A. V.; Lukovtsev, V. P.; Khozyainova, N. S. Electrochemical impedance of microelectrodes. *Russian Journal of Electrochemistry* **2000**, *36*, 879–882.
- (5) Dudley, G. J.; Cheung, K. Y.; Steele, B. C. H. Solid-state electrochemical studies of the mixed conductor $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ - y. I. Partial copper ion conductivity and chemical diffusion. *Journal of Solid State Chemistry* **1980**, *32*, 259–267.
- (6) Badur, S.; Renz, D.; Göddenhenrich, T.; Ebeling, D.; Roling, B.; Schirmeisen, A. Voltage- and Frequency-Based Separation of Nanoscale Electromechanical and Electrostatic Forces in Contact Resonance Force Microscopy: Implications for the Analysis of Battery Materials. *ACS Applied Nano Materials* **2020**,
- (7) Takahashi, T.; Yamamoto, O.; Yamada, S.; Hayashi, S. Solid-State Ionics: High Copper

Ion Conductivity of the System CuCl-CuI-RbCl. *Journal of the Electrochemical Society*
1979, *126*, 1654.